

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Georges AHIER

1^{re} THÈSE. — Les liquides dispersifs et leurs applications.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

1940, devant la Commission d'examen.

2 MARS 1940

MM. EUGÈNE BLOCH, *Président*.

DARMOIS

DUPONT

} *Examineurs.*

PARIS

JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1940

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Georges AHIER

1^{re} THÈSE. — Les liquides dispersifs et leurs applications.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

1940, devant la Commission d'examen.

MM. EUGÈNE BLOCH, *Président.*

DARMOIS }
DUPONT } *Examineurs.*

PARIS

IOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1940

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire . . . M. MOLLIARD.

Doyen G. MAURAIN, *Professeur, Physique du Globe*

Professeurs honoraires



H. LEBESGUE.
Emile PICARD.
Léon BRILLOUIN.
PÉCHARD.
FREUNDLER.
AUGER.
DANGEARD.

LESPIEAU.
MARCHIS.
VESSIOT.
PORTIER.
MOLLIARD.
LAPICQUE.
G. BERTRAND.

ABRAHAM.
Ch. FABRY.
Léon BERTRAND.
WINTREBERT.
DUBOSCQ.
BOHN.
RABAUD.

PROFESSEURS

M. CAULLERY . . . T Zoologie (Evolution des êtres organisés).
Emile BOREL . . . T Calcul des probabilités et Physique mathématique.
Jean PERRIN . . . T Chimie physique.
E. CARTAN . . . T Géométrie supérieure.
A. COTTON . . . T Recherches physiques.
J. DRACH . . . T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
Charles PÉREZ . . T Zoologie.
M. GUICHARD . . T Analyse et mesures chimiques.
Paul MONTEL . . T Théorie des fonctions et Théorie des transformations.
L. BLARINGHEM . T Botanique.
G. JULIA T Mécanique analytique et Mécanique céleste.
C. MAUGUIN . . . T Minéralogie.
A. MICHEL-LÉVY . T Pétrographie.
A. DENJOY . . . T Application de l'analyse à la Géométrie.
L. LUTAUD T Géographie physique et Géologie dynamique.
Eugène BLOCH . . T Physique.
G. BRUHAT . . . T Physique théorique et Physique céleste.
E. DARMOIS . . . T Enseignement de Physique.
A. DEBIERNE . . T Physique générale et Radioactivité.
A. DUFOUR . . . T Physique (P. C. B.).
L. DUNOYER . . . Optique appliquée.
A. GUILLIERMOND T Botanique.
M. JAVILLIER . . T Chimie biologique.
ROBERT-LÉVY . . T Physiologie comparée.
Henri VILLAT . . T Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB T Géologie.
P. PASCAL T Chimie générale.
M. FRÉCHET . . . T Calcul différentiel et Calcul intégral.
E. ESCLANGON . . T Astronomie.
M^{me} RAMART-LUCAS T Chimie organique.
H. BÉGHIN T Mécanique physique et expérimentale.

FOCH T Mécanique expérimentale des fluides.
PAUTHENIER . . . Physique (P. C. B.).
De BROGLIE . . . T Théories physiques.
CHRÉTIEN Optique appliquée.
P. JOB Chimie générale.
LABROUSTE . . . Physique du Globe.
PRENANT T Anatomie et Histologie comparées.
VILLEY Mécanique physique et expérimentale.
COMBES T Physiologie végétale.
GARNIER T Mathématiques générales.
PÈRES Mécanique théorique des fluides.
HACKSPILL . . . T Chimie minérale.
LAUGIER T Physiologie générale.
TOUSSAINT Technique Aéronautique.
M. CURIE Physique (P. C. B.).
G. RIBAUD T Hautes températures.
CHAZY T Mécanique rationnelle.
GAULT Chimie (P. C. B.).
CROZE Recherches physiques.
DUPONT T Théories chimiques.
LANQUINE T Géologie structurale et Géologie appliquée.
VALIRON Mathématiques générales.
BARRABÉ Géologie structurale et géologie appliquée.
MILLOT Biologie animale (P. C. B.).
F. FERRIN Théories physiques.
VAYON Chimie organique.
G. DARMOIS . . . Calcul des probabilités et Physique mathématique.
CHATTON T Biologie maritime.
AUBEL Chimie biologique.
J. BOUNCART . . . Géographie physique et Géologie dynamique.
M^{me} JOLIOT-CURIE. Physique générale et Radioactivité.
PLANTÉFOL Biologie végétale (P. C. B.).
CABANNES Enseignement de Physique.
GRASSÉ Biologie animale (P. C. B.).
PRÉVOST Chimie (P. C. B.).
BOULIGAND Mathématiques.
CHAUDRON Chimie (P. C. B.).

Secrétaire A. PACAUD.

Secrétaire honoraire . . . D. TOMBECK.

A LA MÉMOIRE DE MA MÈRE

A MA FAMILLE

C'est pour moi, non seulement un devoir, mais encore un plaisir, de remercier M. le Professeur J. Duclaux sous la haute direction duquel a été élaboré ce travail dans son laboratoire, au Collège de France.

Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour les conseils qu'il n'a cessé de me donner et pour l'aide tant matérielle qu'intellectuelle qu'il m'a toujours prodigué.

Je remercie sincèrement M. le Professeur Eugène Bloch qui a bien voulu accepter la présidence de mon jury, M. le Professeur E. Darmois et M. le Professeur Dupont qui ont bien voulu être membres de ce jury.

J'adresse à tous mes amis et en particulier à Mme Khouvine, à Mme Dobry, à M. G. Arragon mes remerciements sincères pour leurs conseils et pour leurs encouragements.

Je remercie aussi bien vivement ceux qui m'ont aidé dans la besogne ingrate de frappe et de correction de ce travail.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552809_0008

LES LIQUIDES DISPERSIFS ET LEURS APPLICATIONS

CHAPITRE I

Introduction et historique.

En 1884, Christiansen fit paraître dans les *Ann. d. Physik*, un mémoire dans lequel il exposait quelques curieuses expériences d'optique. En 1885, en un second mémoire, Christiansen complétait ses observations et en donnait une explication.

Ayant rempli une bouteille de verre ayant deux faces parallèles et optiquement taillées avec du verre pilé, Christiansen avait constaté que ce système n'était pas transparent et qu'un faisceau lumineux arrivant sur la bouteille perpendiculairement aux faces taillées ne pouvait la traverser, réfléchi ou diffusé qu'il était sur les multiples facettes et aspérités du verre pilé ; mais que, si l'on ajoutait au verre un mélange convenable de benzène et de sulfure de carbone, le système devenait partiellement transparent, c'est-à-dire sélectionnait dans un faisceau de lumière blanche les radiations vertes par exemple. Si l'on refroidissait, la teinte transmise tournait au jaune, puis au rouge. Si l'on chauffait, elle virait au bleu et au violet. L'addition d'un peu de sulfure de carbone déplaçait la couleur transmise vers le rouge, l'addition de benzène la dirigeant vers le violet (fig. 1).

De ces phénomènes, Christiansen donnait l'explication

suivante (fig. 1) : pour une radiation déterminée λ_0 par exemple le verre pilé et le liquide ont même indice de réfraction. Un faisceau de longueur d'onde λ_0 traverserait donc la bouteille comme une lame isotrope et homogène à faces parallèles. Un faisceau de longueur d'onde $\lambda'_0 \neq \lambda_0$ est au contraire réfracté, réfléchi ou diffusé, si le liquide et le verre pilé n'ont pas la même dispersion ; et la déviation du faisceau est d'autant plus importante que λ'_0 est plus différent de λ_0 . Un faisceau parallèle hétérochrome tombant sur

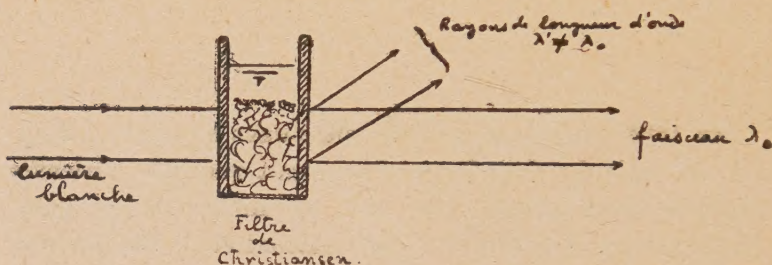


Fig. 1.

la bouteille en sort débarrassé des radiations très différentes de λ_0 , surtout si on l'observe à quelque distance de la cuve.

Sur la figure 2 on a porté les courbes de dispersion du verre et du liquide qui se coupent au point A d'abscisse λ_0 . Si l'on chauffe de quelques degrés, la courbe de dispersion du verre varie assez peu, tandis que celle du liquide, plus dilatable, prend une autre position, l'indice correspondant à une longueur d'onde quelconque baissant en général. La nouvelle courbe coupe la courbe de dispersion du verre en un point B d'abscisse λ'_0 avec $\lambda'_0 < \lambda_0$. Un raisonnement analogue peut être tenu pour l'addition de benzène et de sulfure de carbone.

Lord Rayleigh, dès 1885, reprit la question dans le but d'en tirer quelques applications pratiques. Il confirma d'ailleurs les explications de Christiansen.

De nombreux auteurs de traités d'optique ont signalé les expériences de Christiansen. Wood, Bouasse y consacrent quelques pages. Mais, jusqu'à 1927, les mémoires sur la question sont rares et ne contiennent que de brèves suggestions.

En 1927, Weigert et Staude firent paraître un travail important complété, en 1929, avec la collaboration d'Elvegard, puis en 1930, par Weigert et Shidi. Staude fit d'ailleurs sa thèse sur le sujet.

Weigert s'est occupé de constituer un filtre monochro-

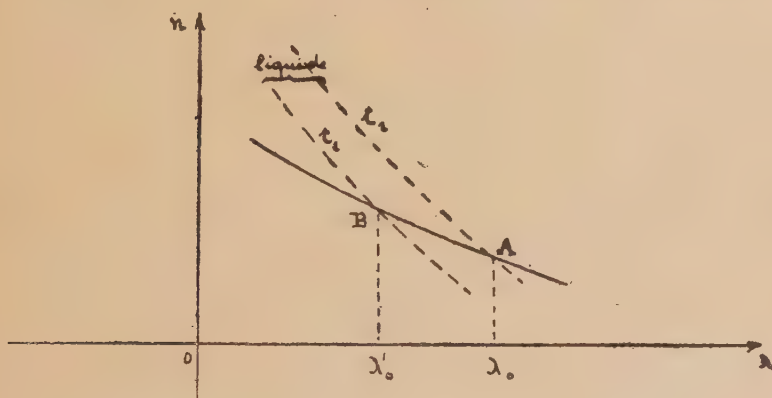


Fig. 2.

matique à l'aide d'une cuve de Christiansen. La cuve placée dans un thermostat peut être portée à une température quelconque, ce qui permet de déplacer la bande de transmission dans telle région spectrale que l'on désire. Différents systèmes optiques sont proposés pour réaliser un faisceau bien défini. Le liquide utilisé est le benzoate de méthyle, et la poudre est obtenue à partir d'un prisme de crown de jumelle Zeiss. Weigert constate que la largeur de la bande de transmission ainsi que l'intensité maximum de la lumière transmise dépendent de la température.

Kohn et Fragstein, en 1932, ont étendu le domaine d'application de ces filtres dans l'ultra-violet jusqu'à $0 \mu 30$, en

utilisant le quartz fondu immergé dans un mélange d'alcool et de benzène. Mac Allister, en 1935, insiste sur le choix judicieux des constituants du filtre et préconise la poudre de verre au borosilicate. Denwark et Caddy étudient les dimensions des grains de verre et concluent à une dimension optima de l'ordre du mm. Abbott applique les filtres à la détermination des énergies stellaires.

Barnes et Pfund ont montré que les filtres de Christiansen pouvaient rendre de très grands services dans l'infrarouge. Les travaux qu'ils ont faits ou suscités ont pris aux Etats-Unis un caractère important : des maisons industrielles fabriquent des poudres utilisables pour les filtres. Récemment, von Fragstein perfectionnant ses travaux antérieurs augmentait la sélectivité des filtres en apportant un soin tout particulier à l'homogénéité de la température.

J'ai essayé de reprendre l'étude des filtres de Christiansen de façon méthodique et d'appliquer leurs propriétés principalement dans le domaine visible et dans l'ultraviolet jusqu'à $0\ \mu\ 185$, c'est-à-dire jusqu'à ce que ces radiations deviennent absorbables par l'air.

De la sorte, j'ai été amené à étudier les propriétés d'un grand nombre de milieux très dispersifs et à utiliser les résultats obtenus sur ces milieux non seulement pour les filtres de Christiansen mais encore pour divers appareils présentant avec eux certaines analogies.

CHAPITRE II

Choix des constituants des filtres. Technique.

Les filtres de Christiansen ont, sur les filtres colorés ordinaires, plusieurs avantages : convenablement construits ils sont plus sélectifs et plus transparents ; de plus, par variation de température ou par dilution, on peut transporter la bande de transmission dans telle région du spectre que l'on désire.

Si l'on dresse un diagramme (fig. 3) représentant en fonction de la longueur d'onde λ les variations de la densité optique σ d'un filtre de Christiansen (1) on observe une courbe en forme de cloche présentant un minimum σ_0 pour une certaine radiation λ_0 . J'appelle largeur l de la bande de transparence la différence des longueurs d'ondes λ_1 et λ_2 situées de part et d'autre de λ_0 , telles que la densité optique du filtre pour ces deux radiations λ_1 et λ_2 soit $\sigma_0 + 1$. Différents auteurs ont défini la largeur l de la bande comme étant égale à la différence des longueurs d'ondes λ_1 et λ_2 pour lesquelles le filtre présentait la densité $\sigma_0 + 0,3$, définition identique à celle que l'on adopte pour les raies spectrales. Mais comme il n'est pas bien intéressant en général de ne réduire que de moitié l'intensité

(1) Je rappelle ici que si I_λ est l'intensité d'une radiation λ avant l'interposition d'un filtre et I'_λ cette intensité après l'introduction du filtre, la densité σ_λ du filtre pour la radiation λ est définie par

$$\sigma_\lambda = \log_{10} \frac{I_\lambda}{I'_\lambda}$$

des radiations indésirables, j'ai préféré la première définition à la seconde.

On pourrait supposer que le filtre présente pour la radiation qui traverse le filtre sans déviation une densité très faible due seulement à la faible absorption de la cuve, du liquide, de la poudre et aux réflexions sur les faces termi-

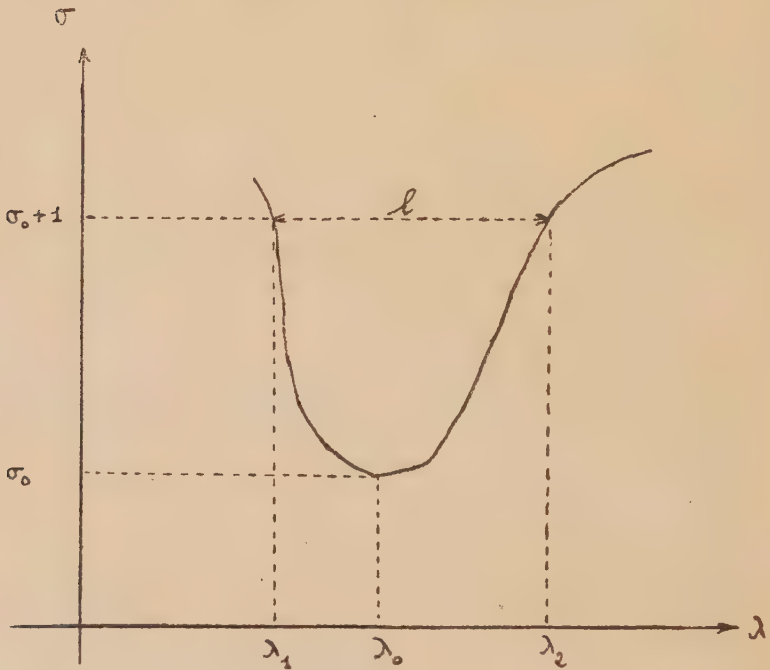


Fig. 3.

nales du filtre. En réalité σ_0 a une valeur importante qui, chose curieuse, augmente avec la petitesse des grains de la poudre. Nous verrons plus tard que l'on est généralement conduit à adopter des filtres dont la densité minimum est de l'ordre de 0,3, c'est-à-dire qui ne laissent passer que 50 % de la lumière qu'ils reçoivent.

Un filtre de Christiansen est donc caractérisé par deux

grandeurs ; sa densité minima σ_0 et la largeur l de sa bande de transmission.

J'ai cherché à obtenir des filtres pratiques, de densité minima σ_0 et de largeur de bande l aussi faibles que possible et d'en élaborer une gamme embrassant tout le spectre visible et ultra-violet.

En effet, il est impossible de réaliser un filtre universel unique utilisable aussi bien à $0 \mu 8$ qu'à $0 \mu 18$. Il est évident que si le solide et le liquide avaient même dispersion toutes les radiations seraient transmises par le filtre. On peut donc concevoir (1) qu'une bande de transmission sera d'autant plus étroite que les dispersions de ses constituants seront plus différentes l'une de l'autre. Comme à indice égal la dispersion d'un liquide est rarement beaucoup plus petite que celle d'un solide il faut utiliser un liquide très dispersif et conjointement un solide peu dispersif.

Or la dispersion d'un corps varie avec la longueur d'onde. Un liquide n'est très dispersif que dans une région pas trop éloignée de sa bande d'absorption. Bien entendu, sous peine d'avoir une intensité transmise négligeable il ne faut pas pénétrer dans cette bande d'absorption. Par exemple tel corps (une solution aqueuse par exemple), de dispersion faible dans le domaine visible et partant inutilisable, peut acquérir une dispersion élevée dans l'ultra-violet sur un intervalle de $500 \text{ \AA}$ sans que l'absorption soit déjà gênante. D'ailleurs dans cet intervalle, la dispersion augmentera et la largeur de la bande diminuera par conséquent, au fur et à mesure que l'on élèvera la température ou que l'on diluera la solution, c'est-à-dire que l'on utilisera le filtre pour des longueurs d'ondes plus voisines de la bande d'absorption, donc plus courtes.

Il résulte bien de tout cela que pour obtenir des bandes de transmission étroites et de faibles densités minima, on ne

(1) Ce point est examiné de façon plus rigoureuse au chapitre IV.

peut utiliser un seul et même filtre, contenant un solide déterminé et une solution dont on ferait varier la concentration selon la longueur d'onde à filtrer. On est plutôt conduit à adopter une série de filtres (1) chacun d'eux étant utilisable dans une région spectrale Σ s'étendant sur 500 à 1000 Å. Dans chaque région Σ il faudra employer une poudre et une solution à concentration variable, différentes.

Un filtre de Christiansen est essentiellement composé de trois parties : la cuve, le solide pulvérisé et le liquide.

1° La cuve.

La cuve est constituée par deux joues de quartz ou de verre collées de part et d'autre d'un bloc parallélépipédique évidé en forme de U. En général, la cuve que j'ai utilisée avait une épaisseur de 20 mm.

2° Le solide.

Le choix du solide est assez limité. Seule une poudre homogène donne de bons résultats. On ne peut employer que les bons verres d'optique dans le domaine visible, le quartz fondu, la fluorine et le fluorure de lithium dans l'ultra-violet. Les résines artificielles ne seraient pas suffisamment homogènes.

Pour pulvériser le verre ou le quartz on procède de la façon suivante : le bloc solide est lavé à l'alcool, broyé au mortier d'Abich, tamisé et sélectionné. Un électroaimant suffit pour retirer les parcelles de fer provenant du mortier. Quelques lavages à l'eau distillée et à l'alcool débarrassent cette poudre de la poussière de verre accrochée aux grains plus gros ou agglomérés.

(1) Ahier, *Comptes rendus*, t. 205, p. 37 (1937).

La fluorine, moins dure, peut être traitée au mortier d'agate. La fluorine et le quartz peuvent être purifiés chimiquement (HCl à chaud) mais non le verre, trop altérable.

Lorsqu'on immerge la poudre, il peut se produire, si le liquide est un peu visqueux que l'on ait de la peine à se débarrasser des bulles d'air. On centrifugera ou mieux, on agitera le système dans le vide. Dans le cas du quartz on obtient de meilleurs résultats par une calcination préalable de la poudre. J'ai dit que, pour que la bande de transmission du filtre soit étroite, le solide doit avoir une dispersion aussi différente que possible de celle du liquide qui l'immerge ; c'est-à-dire que cette dispersion doit être aussi faible que possible pour un indice donné. C'est là encore une limitation imposée au choix du solide. Voici quelques solides utilisés avec indication de leur région spectrale de transparence :

	N_D	$N_F - N_C$	μ
	—	—	$\lambda >$
Flint lourd	1,71	0,024	0,40
Crown au baryum	1,62	0,0100	0,37
Crown ordinaire	1,51	0,0085	0,36
Quartz fondu	1,4584	0,0067	0,20
Fluorine	1,4338	0,0045	0,18
Fluorure de lithium	1,392	0,0038	0,18

3° Le liquide.

Il y a un beaucoup plus grand choix de liquides que de solides. Mais les différents auteurs qui s'étaient occupés de ce sujet ne semblent pas jusqu'ici avoir profité de cette grande variété de liquides. L'expérience montre que l'épaisseur de liquide traversée par la lumière est sensiblement le 1/4 de l'épaisseur totale de la cuve. Le liquide doit par conséquent être assez transparent. De plus sa dispersion doit être, pour que les bandes soient étroites, très différente de celle du solide, c'est-à-dire très grande. Enfin, si

l'on ne veut pas être obligé d'employer un thermostat, toujours encombrant, il faut que son coefficient de dilatation soit faible. Faute de quoi, la bande se déplacera dans le spectre ou se brouillera au cours de l'expérience. Pour cette raison, les solutions organiques employées jusqu'ici ne conviennent pas très bien. Un mémoire de Duclaux et Jeantet (1) nous a suggéré l'emploi de solutions aqueuses très dispersives et peu dilatables.

a) **Région visible** : L'indice et la dispersion d'une solution aqueuse dépendent de deux choses : la nature du corps dissous et la solubilité de ce corps. La dispersion du corps dissous est assez souvent d'autant plus grande que son poids moléculaire est plus élevé. Or, il existe d'assez nombreux complexes minéraux de poids moléculaire élevé et de grande solubilité dont quelques-uns utilisables dans une région plus ou moins étendue du spectre visible. Dans le tableau suivant je donne les caractères optiques de quelques-uns d'entre eux (2), faciles à préparer et d'un prix de revient modeste :

	N_D	$N_F - N_C$	Région utilisable
Iodobismuthate de Ba (rouge) ...	1,7	0,06	$\lambda < 0\mu 50$
Iodoplombate de lithium (jaune) .	1,608	0,038	0,48
Iodomercurate de Ba (jaune) ...	1,71	0,055	0,47
Iodomercurate de K (jaune)	1,71	0,053	0,47
Brommercuate de Ba (incolore) ...	1,63	0,03	0,38

Le premier manque de stabilité mais les suivants se conservent indéfiniment. La densité varie de 2 (iodoplombate) à 3. Les dispersions que j'ai trouvées pour ces corps sont considérables. A titre de comparaison voici les nombres correspondants pour le CS_2 et le cinnamate d'éthyle (qui sont connus par leur très haute dispersion) pour le benzène

(1) Duclaux et Jeantet, *Revue d'Optique*, t. 14, 1935, p. 345-353.

(2) Je signale encore que la phényl diiodoarsine dont l'indice dépasse 1,8 et qui est incolore pourrait être utilisée conjointement au flint lourd ; mais ce corps se trouve difficilement dans le commerce.

(dispersion assez élevée) pour le chloroforme (dispersion faible) pour l'eau (dispersion très faible).

	N_D	$N_F - N_C$
Sulfure de carbone	1,633	0,0343
Cinnamate d'éthyle	1,561	0,0285
Benzène	1,501	0,0166
Chloroforme	1,486	0,0088
Eau	1,333	0,0059

Sauf $I^4Hg K^2$, les complexes minéraux dont j'ai donné les dispersions n'avaient guère été étudiés jusqu'ici, surtout au point de vue optique. L'iodoplombate de Li avait été préparé à l'état pur par Demassieux et Roger (1) qui en avaient indiqué l'indice N_D mais non la dispersion.

L'iodobismuthate de Ba n'avait été signalé que par sa haute constante de Verdet (2). J'ai préparé et étudié ces différents liquides surtout au point de vue de leur dispersion et de leur transparence. D'ailleurs j'ai trouvé peu de renseignements dans la littérature relative à l'optique, sur l'indice et la dispersion des solutions. J'ai dû étudier un grand nombre de corps. Certains se sont révélés sans intérêt. Cependant, bien que je ne les aie guère employés pour constituer des filtres de Christiansen, je signale ici quelques liquides qui peuvent devenir intéressants (3) :

	N_D	$N_F - N_C$
Bromoplombate de Li (incolore)	1,53	0,020
Bromoplombate de Mg (incolore)	1,52	0,020
p. azoxyanisol dans une solution chloroformique de phénol (jaune)	1,582	0,0352

J'avais été amené à étudier le p. azoxyanisol parce que j'avais eu connaissance (4) de sa dispersion énorme à l'état

(1) Demassieux et Roger, *Comptes rendus*, 1937, t. 204, p. 1818.

(2) Lucas et Gallois, *Trans. Far. Soc.*, t. 32, 1936, p. 273.

(3) Les bromoplombates à l'encontre de plusieurs des complexes précédents et en particulier de Br^4HgBa peuvent être mis en contact avec des métaux vulgaires.

(4) Chatelain, *Comptes rendus*, t. 203 (1936,) p. 1169.

de liquide isotrope : $N_F - N_C = 0,078$ à 137° . Mais comme il est assez compliqué de construire un filtre de Christiansen fonctionnant à 137° C, j'ai plutôt essayé de dissoudre ce corps dans un solvant, espérant qu'une solution concentrée ou un eutectique aurait aussi une dispersion élevée. J'ai essayé une trentaine de solvants sans succès. J'ai alors entrepris de faire des mélanges ternaires. Une solution chloroformique de phénol m'a seule donné un résultat intéressant. Une impureté du phénol rendait la solution rouge. Mais il suffisait d'ajouter un grain d'antipyrine pour faire virer la coloration au jaune. Le p. azoxyphénétol est presque aussi dispersif que le p. azoxyanisol.

Vu son intérêt pour notre étude, indiquons tout de suite la préparation du $\text{Br}^4 \text{Hg Ba}$.

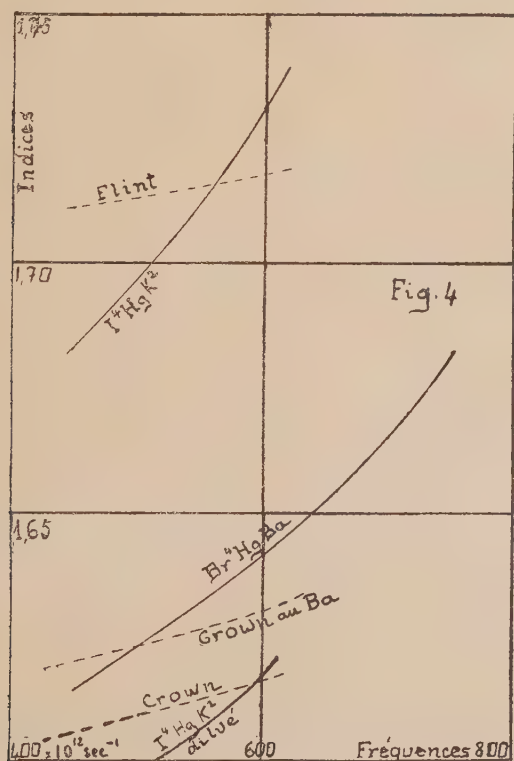
Préparation de $\text{Br}^4 \text{Hg Ba}$: On fait une solution saturée de bromure de Ba dans laquelle on dissout jusqu'à refus du bromure de Hg. (Ces deux corps sont faciles à obtenir purs.) Puis l'on évapore au bain-marie l'excès d'eau, jusqu'à ce que la liqueur refroidie ait l'indice 1,63. Puis on filtre, sur filtre d'Iéna N° 4. L'iodomercurate de potassium ou de baryum se prépare de façon analogue. L'iodoplombate de Li se prépare en dissolvant de l'iodure de plomb dans une solution d'iodure de lithium à 40 %.

Propriétés de ces liquides : Sur les figures 4 j'ai porté les courbes de dispersion et sur la figure 5 les courbes d'absorption de certains de ces liquides. J'ai mesuré dans le visible les indices au goniomètre et les absorptions à l'aide du photomètre de Pulfrich. Enfin, le coefficient de dilatation α du $\text{Br}^4 \text{Hg Ba}$ a été mesuré à l'aide d'un dilatomètre ordinaire étalonné avec de l'eau distillée : dans la glace fondante, le $\text{So}^4 \text{Na}^2$ en transformation, l'éther en ébullition et un thermostat à 15° . Les résultats (1) ont été les suivants :

(1) Ahier, *Comptes rendus*, t. 202, p. 1775 (1936).

1 ^{re} expérience	$\alpha = 48.10^{-5}$	
2 ^e expérience	52.10^{-5}	Moyenne $\alpha = 50.10^{-5}$
3 ^e expérience	50.10^{-5}	

Un autre avantage des solutions aqueuses est qu'il suffit d'ajouter quelques gouttes d'eau au liquide pour transporter la bande de transmission vers les petites longueurs d'onde dans telle région du spectre que l'on désire ; il en

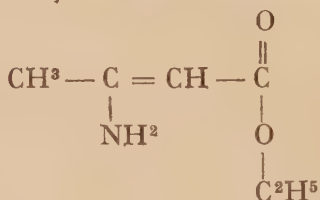


résulte il est vrai de petits changements dans les dispersions ; la figure 6 montre comment pour quelques liquides varie cette dispersion. Cette figure sur laquelle j'ai porté l'indice et la dispersion de nombreux corps solides et liquides ne prétend pas relever d'une haute précision. Mais

elle donne une vue d'ensemble et une première classification des propriétés dispersives des milieux optiques.

b) **Région ultra-violette** : Dans la région ultra-violette les solutions de complexes deviennent rapidement absorbantes et sont de ce chef inutilisables. Il faut choisir des liquides dont la bande d'absorption se trouve rejetée vers des longueurs d'ondes plus courtes. L'obligation où l'on est pour obtenir des bandes étroites, d'avoir des liquides dispersifs oblige, avons-nous dit, à travailler, à une distance pas trop grande de la bande d'absorption. Nous allons passer en revue les liquides qui semblent convenir le mieux.

De $0\mu 40$ à $0\mu 355$: Utilisation du β aminocrotonate d'éthyle



Le β aminocrotonate d'éthyle est un solide qui fond à 30°C . Le liquide obtenu a un indice de 1,5 et une dispersion $N_F - N_C = 0,0219$ remarquable pour cet indice. J'ai trouvé que l'on peut abaisser le point de fusion de l'aminocrotonate d'éthyle en le fondant avec 15 à 25 % d'antipyrine. On obtient ainsi un mélange liquide à la température ordinaire dont l'indice est voisin de 1,515 pour la raie D à 18°C , avec $N_F - N_C = 0,027$ environ. Cette solution reste transparente jusque vers $0\mu 35$. On en peut faire monter l'indice en ajoutant de plus en plus d'antipyrine. Aussi peut-il entrer dans la composition d'un filtre en l'associant à un crown d'indice 1,54. Signalons cependant qu'après avoir été exposé 2 ans à la lumière, il jaunit.

De $0\mu 37$ à $0\mu 325$: Dans cette région, les crowns deviennent trop absorbants pour constituer de bons filtres. Il faut

utiliser le quartz fondu (silice amorphe). Une solution aqueuse d'antipyrine qui reste très transparente jusqu'à $0\ \mu\ 325$ et dont la dispersion est très grande peut être utilisée avec succès. L'antipyrine se trouve facilement dans le commerce à l'état très pur.

De $0\ \mu\ 34$ à $0\ \mu\ 265$: Dans cette région, j'ai employé conjointement au quartz fondu une solution aqueuse de Mg Br^2 . Ce corps est très transparent après deux cristallisations.

De $0\ \mu\ 27$ à $0\ \mu\ 225$: Les corps transparents deviennent de moins en moins nombreux à mesure que l'on se déplace vers les courtes longueurs d'onde. Il en résulte d'ailleurs que la moindre impureté peut être très opaque et qu'il est nécessaire de faire très attention à la purification des corps employés. De plus, les corps transparents dans ces régions possèdent dans le visible une dispersion souvent faible (qui devient importante cependant dans l'ultra-violet).

J'ai trouvé qu'une solution aqueuse de chlorure de lithium qui est transparente jusqu'à $0\ \mu\ 22$ possède une assez haute dispersion dans l'ultra-violet au dessous de $0\ \mu\ 27$ (voir fig. 4 bis).

Voici comment j'ai opéré pour préparer et purifier le chlorure de lithium : j'ai neutralisé par l'acide sulfurique une solution de lithine. La liqueur filtrée, évaporée sur l'acide sulfurique laisse déposer des cristaux de $\text{So}^4\ \text{Li}^2$. Ceux-ci repris par l'eau après calcination ont donné une solution qui a été traitée à l'ébullition par une solution de Ba Cl^2 préalablement calciné. La solution décantée de chlorure de lithium est filtrée sur un filtre d'Iena N° 4 neuf.

Au lieu d'utiliser le chlorure de lithium, on peut employer l'eau sucrée moins dispersive (fig. 4 bis) et donnant des bandes plus larges, mais aussi plus faciles à obtenir. Il suffit de dissoudre dans l'eau distillée du sucre candi jusqu'à ce

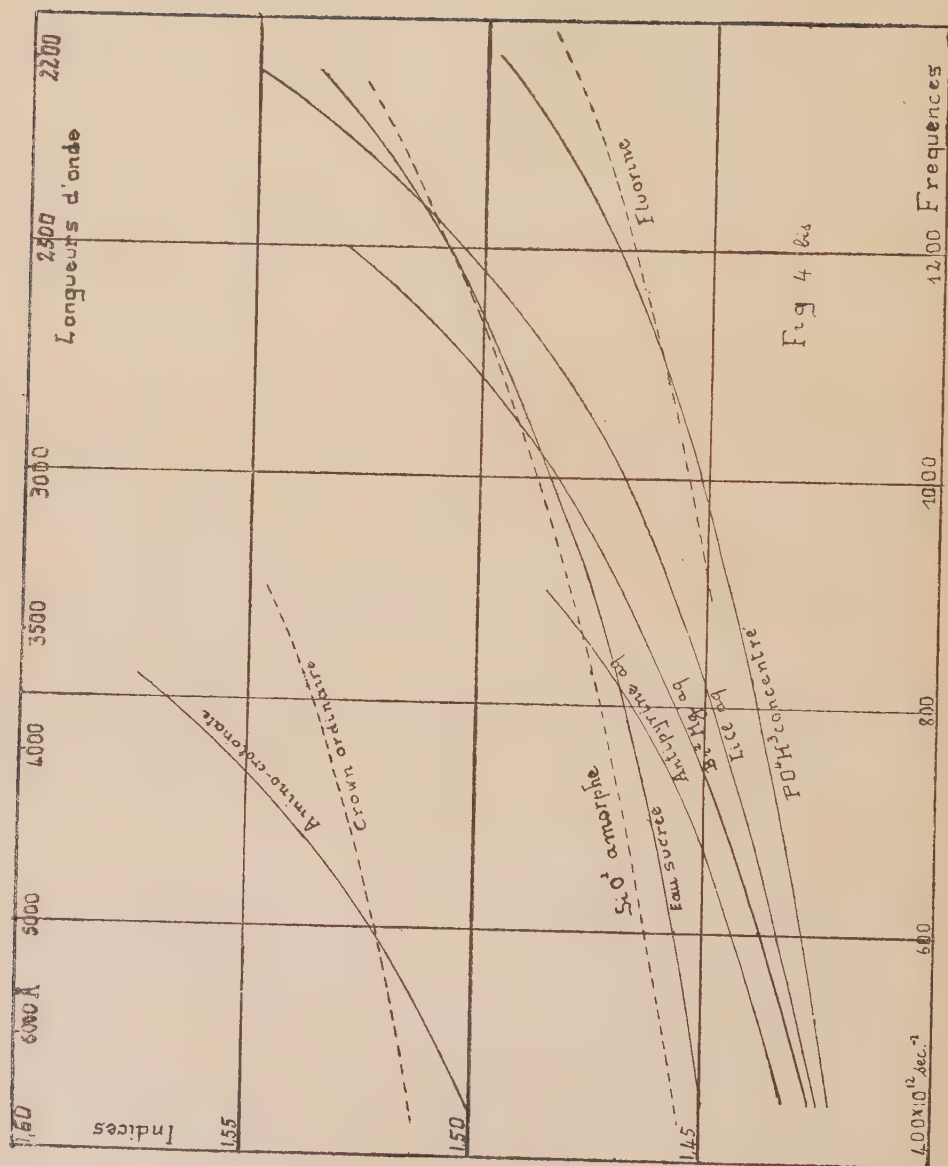


Fig 4 bis

que la solution ait un indice de 1,458. Le solide employé est toujours le quartz fondu.

De $0\ \mu$ 23 à $0\ \mu$ 205 : Dans cette région, le quartz devient un peu absorbant. On lui substitue avantageusement la fluorine, ce qui permet d'utiliser des liquides d'indice faible, en général plus transparents.

J'ai utilisé comme liquide l'acide phosphorique sirupeux qui est un corps extrêmement transparent, à la condition d'avoir un échantillon très pur. D'ailleurs, il n'est pas possible d'utiliser le quartz en même temps que l'acide phosphorique. Les courbes de dispersion de ces corps qui se coupent lorsque l'acide est concentré finissent par devenir tangentes puis se séparent lorsqu'on dilue suffisamment l'acide. C'est du moins la seule explication plausible du fait que les bandes de transmission vers $0\ \mu$ 25 deviennent larges et faibles, puis disparaissent lorsqu'on dilue de plus en plus $\text{P O}^4\text{H}^3$.

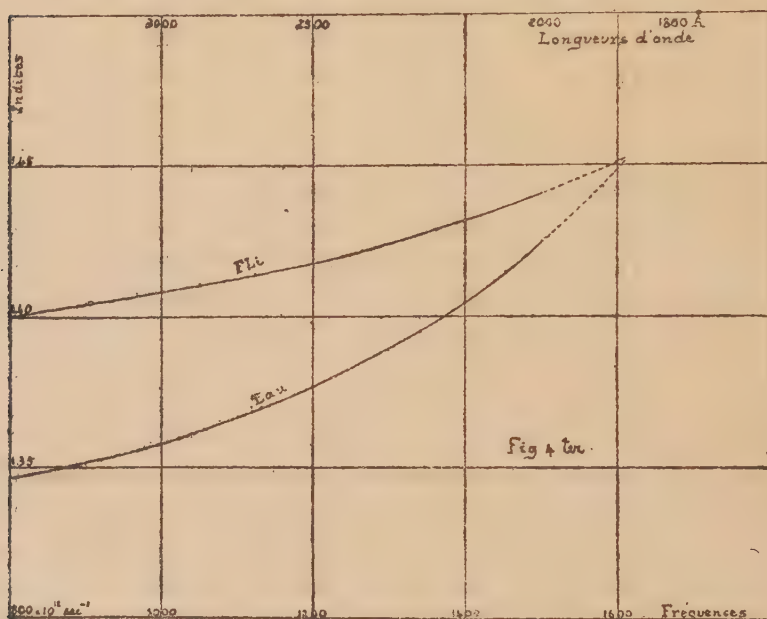
De $0\ \mu$ 21 à $0\ \mu$ 185. — Le problème devient assez difficile ; les corps liquides et solides transparents dans cette région sont rares ; de plus, comme il est nécessaire d'avoir un liquide et un solide de même indice et de dispersion différentes dans cette région, le choix devient très limité. Cependant l'eau est encore transparente et le reste encore suffisamment si l'on fait monter son indice par addition de très peu de sucre candi. Cette solution peut être utilisée conjointement au fluorure de lithium cristallisé. Comparant les mesures de Duclaux et Jeantet (1) sur l'indice de l'eau et celles de Gyulai (2) sur l'indice de FLi j'ai conclu que vers 1850 Å ces 2 corps ont même indice (fig. 4 *ter*). D'où possibilité de les associer, soit pour des filtres soit pour certains systèmes achromatiques. L'eau lourde mélangée à l'eau

(1) Duclaux et Jeantet, *Journ. de physique*, t. 2 (1921), p. 346.

(2) Gyulai, *Zeit. fur Physik*. (1927), t. 46, p. 80.

ordinaire en proportions variables pourrait d'ailleurs jouer sans doute le rôle du sucre candi.

L'eau distillée pure immergeant du fluorure de lithium constitue un filtre de Christiansen qui permet d'isoler la raie 1854 de l'aluminium. Malheureusement, il passe aussi quelques raies fortes visibles qu'une cuve à brôme n'élimine qu'imparfaitement ; les cristaux de fluorure que je possé-



dais n'étaient pas assez gros pour que l'intensité de la lumière ultra-violette transmise soit assez importante.

J'ai préparé le fluorure de lithium en versant goutte à goutte dans une solution bouillante de formiate ou de sulfate de lithium du fluorure d'ammonium très dilué. Les cristaux obtenus ont de 10 à 100 μ de diamètre. Il suffit de les tamiser pour sélectionner les plus gros.

La solution partielle du problème mérite d'être retenue cependant ; on sait maintenant préparer industriellement des cristaux volumineux de FLi et leur pulvérisation en par-

ticules de 1 mm. de diamètre pourrait donner des filtres excellents.

Région infra-rouge. — Je n'ai étudié que peu les filtres de Christiansen pour la région infra-rouge car les travaux dans cette région ont été très nombreux en Amérique. Je signale simplement que l'on utilise surtout des filtres de Christiansen constitués par du chlorure de sodium immergé dans du sulfure de carbone ou même des halogénures alcalins ou des oxydes métalliques dans l'air. On profite alors en effet des nombreuses anomalies de dispersion de ces oxydes, anomalies observables et utilisables pour certains à partir de $\lambda = 2$ ou 3μ . De $0 \mu 7$ à $1 \mu 3$ j'ai pu utiliser avec succès un filtre de Christiansen à l'iodomercurate de K^2 associé avec un crown au Ba d'indice 1,61.

Domaine hertzien. — Bien qu'aucun travail à ma connaissance n'ait été produit sur ce sujet il n'est pas absurde de vouloir profiter des anomalies de dispersion des liquides polaires pour filtrer des radiations électromagnétiques hertziennes. Justement les radiations de quelques dixièmes de millimètres ou de quelques millimètres produites par des appareils analogues à ceux de Nichols et Shelleng, constituent des bandes relativement larges que l'on peut avoir intérêt à réduire. Mais il faut attendre d'être mieux renseigné sur les propriétés de dispersion des corps dans le domaine hertzien pour construire des filtres convenables.

Autres milieux. — Les liquides présentent cependant quelques inconvénients. Leur mobilité, leur tension de vapeur, leur dilatation en limitent l'emploi. J'ai pensé construire (1) des filtres plus maniables que les filtres à liquide en cherchant des milieux très dispersifs solides mais de point de fusion peu élevé, se comportant, au point

(1) Ahier, *Comptes rendus*, t. 206, p. 203 (1938).

de vue dispersion un peu comme des liquides, et au point de vue mécanique comme des verres. J'ai constaté que l'antipyrine (diméthyl-phénylpyrazolone) et le pyramidon (dyméthyl-amino-antipyrine) fondus avec des phénols donnent, soit des mélanges ou eutectiques liquides à la température ordinaire, soit des produits visqueux ou même résineux très difficilement cristallisables et pouvant être obtenus absolument limpides (1). Les mélanges sont un peu moins dispersifs que le cinnamate d'éthyle mais leur transparence dans l'ultraviolet est plus étendue et va jusqu'à $0\ \mu\ 33$ (épaisseur 2 cm.) ou $0\ \mu\ 36$ (épaisseur 13 cm.). Le cinnamate d'éthyle n'est transparent que jusqu'à $0\ \mu\ 40$. De plus, le cinnamate d'éthyle et les corps analogues employés dans les prismes à liquides de grandes dimensions sont très dilatables et souvent se polymérisent. Le mélange antipyrine + 17 % phloroglucine a un indice dont la variation avec la température est 60 % de celle du cinnamate. Il est très homogène, se conserve très bien, ne dépolarise pas la lumière et donne des images absolument nettes lorsqu'il est employé comme prisme dans un spectroscope dont la lunette grossit quarante fois. Le pouvoir résolvant est limité par la lunette et non par le prisme. Voici quelques résultats obtenus :

	N_D	$N_F - N_C$
Antipyrine		
+ 17 % résorcine, fluide très visqueux.....	1,607	0,0258
+ 20 % phloroglucine (ou acide gallique) résineux dur.....	1,61	0,0251
+ 55 % phénol (ou o-crésol), liquide clair (F. 14°)	1,58	0,022
+ 60 % naphtol, visqueux, rose	1,636	0,0275
+ 47 % nitrophénol, liquide jaune (F. 14°) ..	1,602	0,03

(1) Je viens d'avoir connaissance des travaux de Hrinakowsky et de ses collaborateurs qui ont étudié de tels mélanges au point de vue des incompatibilités pharmaceutiques et ont donné les points et courbes de fusion de nombreux eutectiques analogues. (Cf. par exemple, *Z. Physik. chem.* (1937), 181 A, p. 113-123).

La faculté qu'a l'antipyrine de donner des eutectiques avec de nombreux corps est remarquable. Je signale encore que l'antipyrine broyée avec la thiosinamine donne un liquide visqueux d'indice 1,60 et de dispersion $N_F - N_C = 0,024$ transparent sous 5 mm. jusqu'à 0μ 365.

Rappelons que le cinnamate d'éthyle, considéré comme très dispersif, a la dispersion 0,0285 et qu'il est moins transparent que la plupart de ces corps.

Afin d'éviter la cristallisation, il est nécessaire de porter un certain temps le mélange à 120° pour détruire tous les germes possibles et de laisser refroidir lentement afin de conserver l'homogénéité du milieu. Le mélange bien enfermé peut alors se conserver plusieurs mois. Le mélange dur (antipyrine + 20 % phloroglucine) semble le plus stable, l'introduction de germes n'y provoquant pas en effet la cristallisation si l'on ne s'éloigne pas trop de cette teneur. J'en ai conservé durant plus de deux ans. Les colorations que l'on obtient parfois sont dues à des impuretés des phénols qu'il faudrait faire recristalliser. Je signale encore que ces mélanges visqueux dissolvent à chaud un grand nombre de colorants, ce qui permettrait de constituer ainsi une gamme importante de filtres colorés.

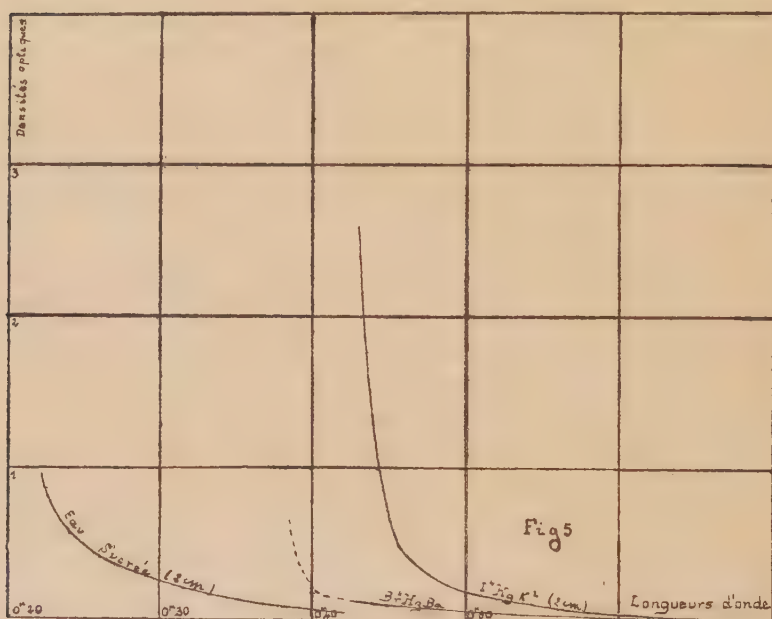
Les premiers essais que j'ai faits dans ce sens sont des plus encourageants.

D'autre part, j'ai voulu essayer d'utiliser ces mélanges pour filtrer les principales raies du mercure en leur faisant jouer le rôle de liquide dans des filtres de Christiansen ; mais alors les proportions des corps en jeu dans le mélange doivent être fixées avec une grande précision. A force de rajouter à chaud l'un des constituants je finissais par oxyder le mélange. Une étude plus systématique permettrait sans doute de constituer des filtres de Christiansen quasi solides.

Les types de mélanges visqueux ou liquides obtenus en broyant ensemble deux corps solides organiques ne sont

pas rares ; on obtient facilement de la sorte des eutectiques qui sont très dispersifs. Le premier exemple que j'ai observé est celui du naphtol qui, broyé avec du camphre, donne un liquide clair d'indice $N_D = 1,54$ avec $N_F - N_C = 0,020$.

Résultats numériques. — La figure (4 bis) donne la dispersion de quelques-uns de ces milieux que j'ai préparés. La figure (5) donne l'absorption de deux milieux très diffé-



rents au point de vue de leur région spectrale de transparence. Dans l'ultraviolet j'ai effectué les mesures de dispersion par photographie des raies du mercure dans un spectrographe dont le prisme était creux et rempli du liquide à étudier. Les indices correspondant à ces raies étaient repérés, grâce à des photographies analogues portant cette fois sur des liquides de dispersion connue.

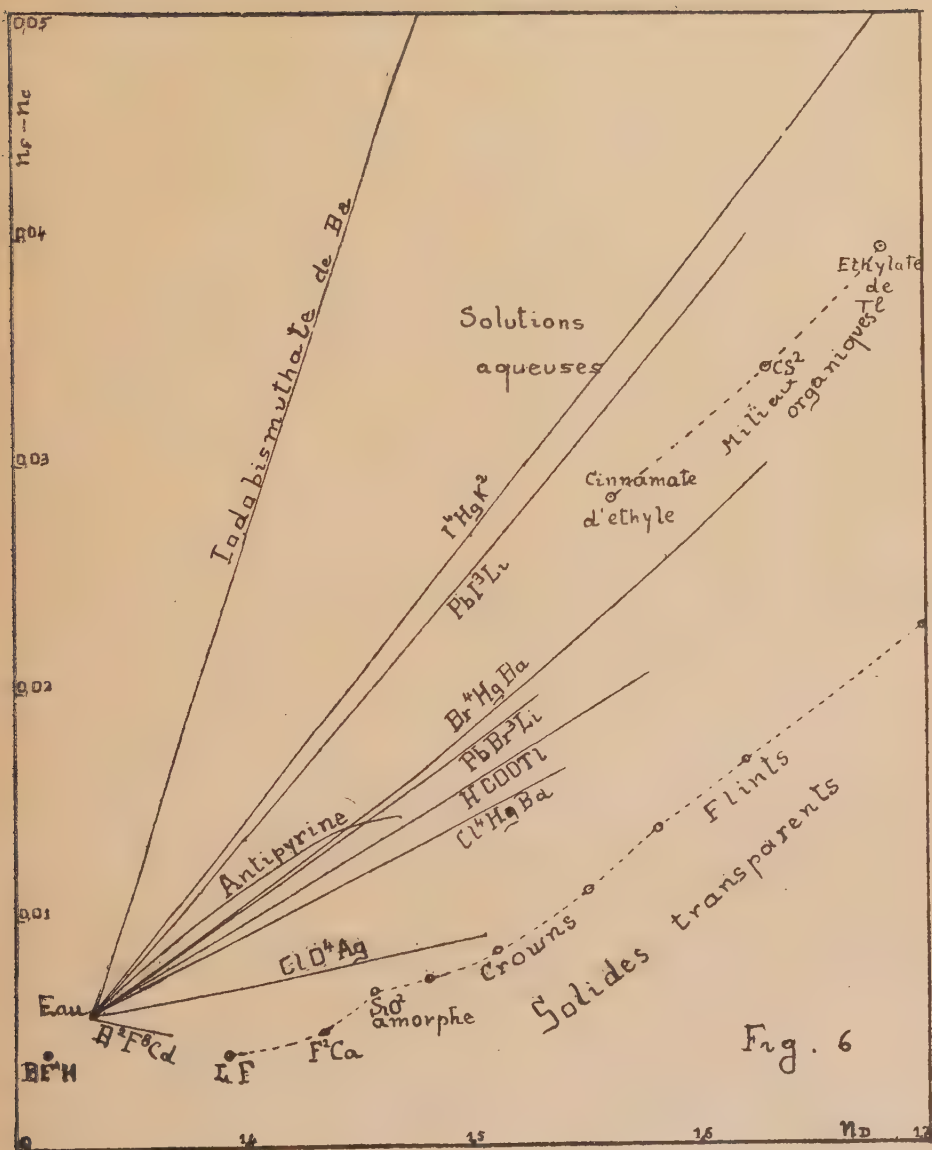
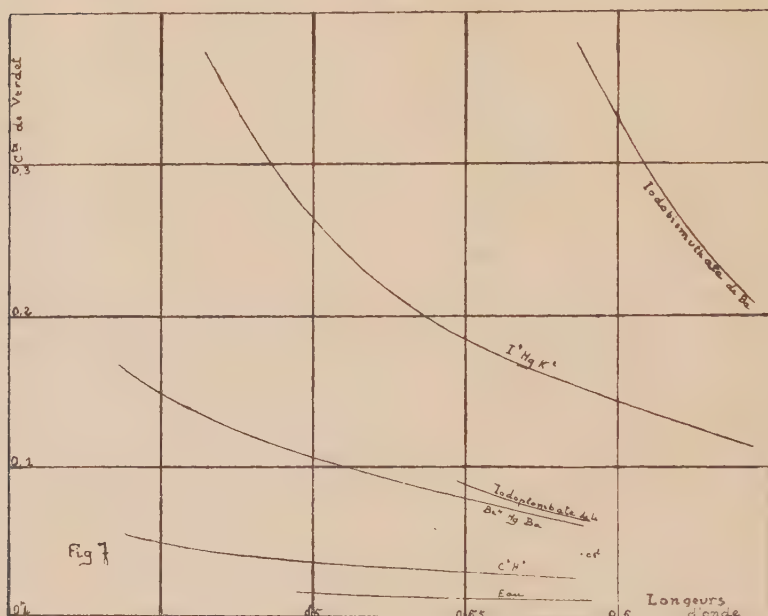


Fig. 6

Enfin je donne (fig. 7) quelques indications sur la dispersion rotatoire magnétique de quelques complexes dont j'ai observé la haute valeur de la constante de Verdet (1).

A la fin du chapitre suivant, je donnerai dans un tableau



les caractéristiques de filtres de Christiansen constitués à l'aide de certains des milieux que je viens de décrire (Tableau II, chap. III).

(1) Les dispersions rotatoires de l'iodobismuthate de Ba et de I²HgK⁺ avaient déjà été étudiées par Lucas et Gallois dont j'ai aussi reproduit les mesures sur la fig. 7.

CHAPITRE III

Etude du système optique du filtre.

La largeur de la bande de transmission et la valeur de la densité minima d'un filtre de Christiansen ne dépendent pas seulement de la nature chimique de ses constituants, comme je l'ai montré au chapitre II. Elles dépendent encore du dispositif optique, de la grosseur des grains, de l'épaisseur de la cuve. Le chapitre III est consacré à l'examen de ces variables.

Etude de la largeur des bandes.

Pour étudier les variations de la largeur de la bande pour différents systèmes optiques, j'ai procédé par photographie. La source lumineuse était une lampe à ruban de tugstène dont l'éclat était maintenu constant.

Région visible. — Pour cela le courant alternatif du secteur passait dans un transformateur dont le secondaire était fermé sur des redresseurs oxymétal. Le courant redressé venait charger des accumulateurs aux bornes desquels était branchée la lampe. Les accumulateurs jouaient ainsi le rôle de régulateurs de tension (voir fig. 8).

Un objectif de 6 cm. de foyer donnait du ruban lumineux une image sur une plaque de zinc percée d'un trou I de 1 mm. de diamètre. Ce trou se trouvait placé au foyer d'un objectif photographique L de foyer 210 mm. qui donnait un faisceau parallèle. Celui-ci, après avoir traversé le filtre de Christiansen, tombait sur un écran placé à 2 m. percé

d'un trou ayant le diamètre du faisceau qui traverse la cuve. Derrière l'écran, un objectif achromatique L' projetait le faisceau sur la fente d'un spectrographe de Zeiss (figure 9). On peut d'ailleurs supprimer l'objectif L' en for-

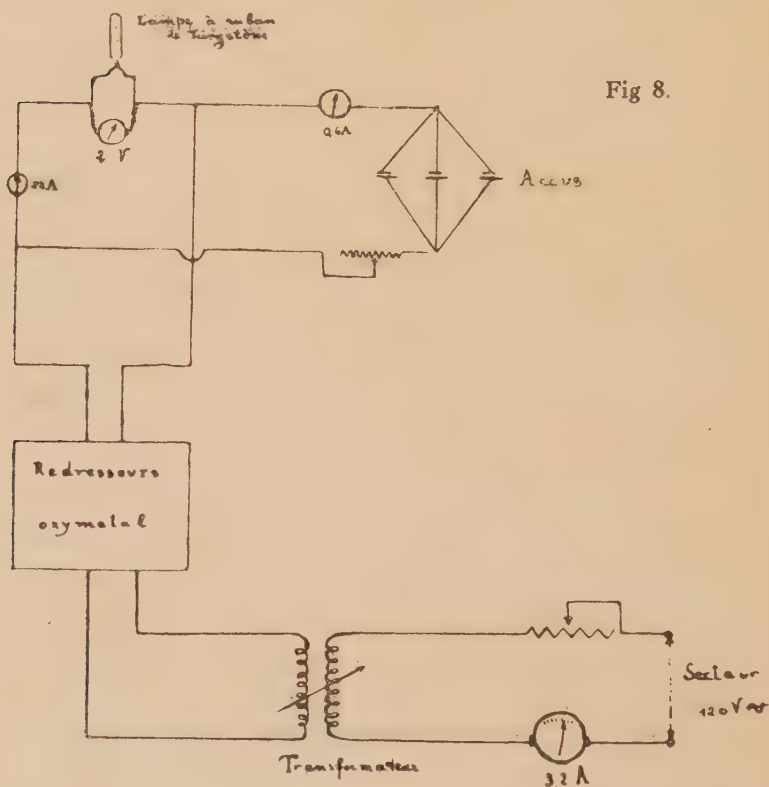
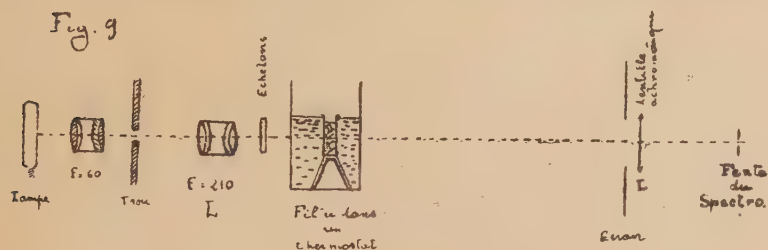


Fig 8.

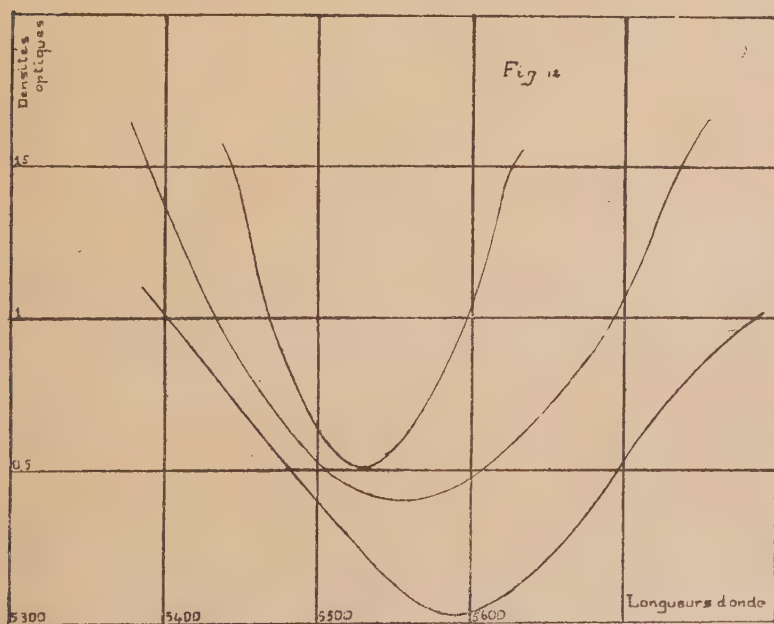
mant directement à l'aide de L une image de I sur la fente du spectroscopie.

Pour étalonner la plaque photographique je substituais au filtre des échelons de densité optique connue et faisais sur la même plaque des clichés de même durée les uns au-dessous des autres avec le filtre, puis avec les échelons. La plaque était après développement examinée à l'aide d'un microphotomètre permettant d'explorer la plaque par

1/100^e de mm. Une courbe sensitométrique était dressée pour chaque longueur d'onde. Il suffisait alors de comparer



le cliché de la bande de transmission aux indications des courbes sensitométriques pour dessiner la courbe de trans-



mission. La figure 12 montre quelques courbes de transmission obtenues par ce procédé. Les courbes données sur cette figure sont très larges, car elles correspondent à un verre très gros et à une cuve étroite.

Région ultra-violette. — La lampe à ruban de tungstène devient insuffisante au-dessous de $0\ \mu\ 39$. J'ai utilisé dans ce cas jusqu'à $0\ \mu\ 36$ l'arc électrique plus lumineux, mais moins régulier quant à l'intensité. Au-dessous de $0\ \mu\ 36$ l'appareil doit être complètement modifié, car l'optique des appareils doit être alors en quartz ou en fluorine, et la source doit être modifiée. J'ai utilisé comme source de $0\ \mu\ 36$ et $0\ \mu\ 20$ un tube à hydrogène de Dunoyer à spectre continu. Au-dessous de $0\ \mu\ 20$, j'ai employé l'étincelle condensée de l'aluminium.

La source est placée au foyer d'une lentille mince de

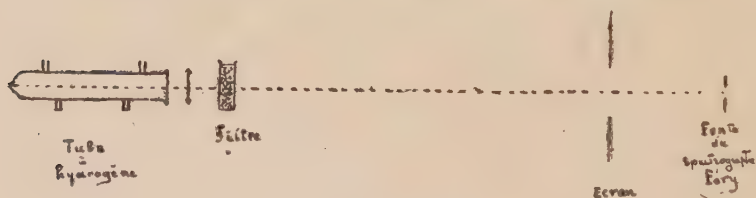


Fig. 10.

quartz qui en donne un faisceau à peu près parallèle (fig. 10). L'étalonnage de la plaque se fait grâce à des poses de différentes durées auxquelles j'ai appliqué la loi de réciprocité qui n'est qu'approximative. Les mesures sont moins bonnes que dans le visible. La quantité ψ introduite au chapitre V qui permet de comparer les types d'appareil est inscrite au tableau III.

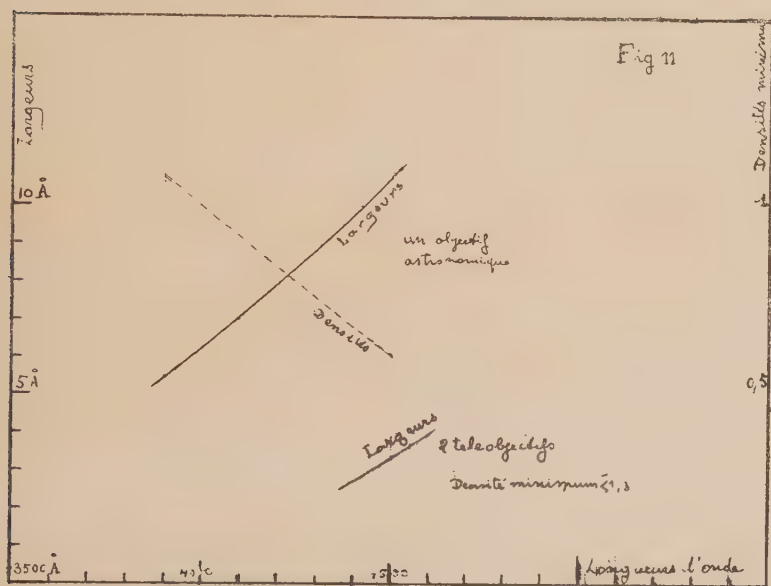
Voici, par exemple, quelques résultats ainsi obtenus en utilisant du crown Parra Mantois $n_D = 1,62$ immergé dans du $\text{Br}^4\text{Hg Ba}$ en une cuve de 2 cm. d'épaisseur. Les grains de verre avaient environ 0,7 mm de diamètre :

λ christ.	Largeur de la bande en Å
μ	
0,45	35
0,50	98
0,55	150
0,60	215
0,65	287

Acceptables dans le bleu, ces largeurs de bandes deviendraient trop importantes dans le rouge. Il s'agit d'améliorer l'appareil.

Obtention de bandes étroites.

1° *Système optique.* — La pureté de la couleur de la lumière transmise sera d'autant meilleure que le faisceau incident sera mieux défini. Pour parvenir à ce résultat j'ai procédé de deux manières : afin d'obtenir un faisceau très

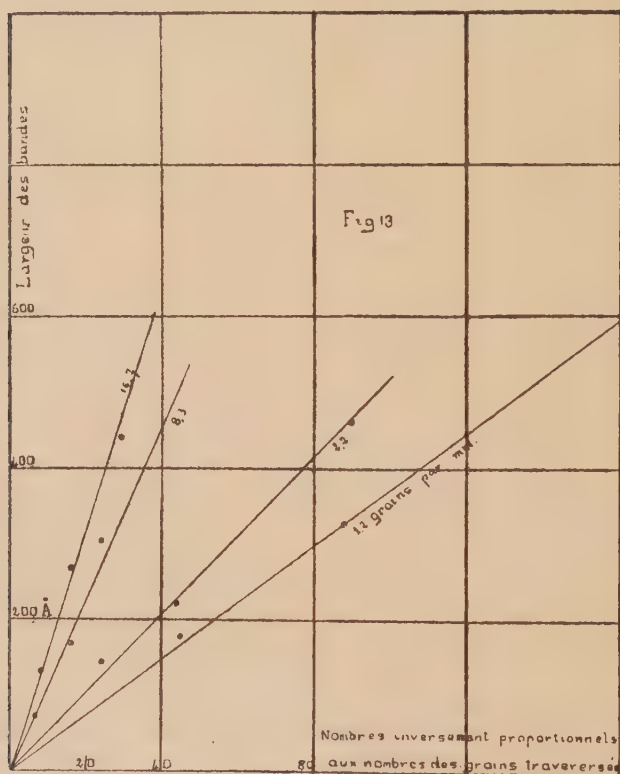


bien dirigé et très parallèle une lentille de grande distance focale est nécessaire. Mais alors elle devient assez encombrante ; j'ai préféré en conséquence :

a) soit utiliser un téléobjectif placé devant un trou d'aiguille éclairé par l'arc électrique. Le faisceau parallèle obtenu traversait la cuve et était concentré sur la fente d'un spectroscopie à l'aide d'un second téléobjectif. Les résultats ainsi obtenus étaient très encourageants puisque

l'emploi d'un téléobjectif au lieu de l'appareil précédemment décrit a pour effet de rendre la largeur des bandes 10 fois plus petite (fig. 11).

b) soit utiliser un objectif astronomique de 2 m. 15 de distance focale au foyer duquel était placé un trou de



1/10^e de mm. vivement éclairé. Le faisceau après un parcours de 20 m. tombait sur un spectroscope. On peut aussi employer un téléobjectif après la cuve, ce qui permet de diminuer la distance. J'ai pu obtenir à 0 μ 45 des bandes de moins de 3 Å de large (fig. 17). La densité minimum semble très faible (voir spectre du fer) si la température est bien uniforme.

Température. — Lorsque les bandes sont de l'ordre de quelques Å de large une variation de température entre deux points du filtre de $1/10^e$ de degré peut avoir une influence fâcheuse. Aussi faut-il avoir soin dans ce cas de placer la cuve dans un thermostat réglé au $1/100^e$ de degré.

Epaisseur de la cuve et diamètre des grains. — J'ai cherché ensuite s'il valait mieux utiliser une cuve large avec de gros grains ou étroite avec de petits grains. Ayant disposé pour le spectre visible l'appareil optique comme il est dit plus haut, j'ai fait varier systématiquement l'épaisseur de la cuve depuis 5 mm jusqu'à 150 mm. J'ai répété les mesures pour des grains dont le diamètre variait de $\epsilon = 0,9$ mm à $\epsilon = 0,06$ mm. Les résultats sont donnés sur la figure 13. On trouve que la largeur de la bande de transmission semble s'exprimer par la formule suivante :

$$l = A \sqrt{\frac{\epsilon}{e}}$$

(comparaison avec l'expérience ; tableau I)

où e est l'épaisseur de la cuve, ϵ le diamètre moyen du grain et A une constante.

Mesure de la densité minimum.

Ce n'est pas sur les clichés que j'ai mesuré la densité minimum ; la lumière concentrée sur la fente d'un spectroscopie est extrêmement complexe. Le moindre changement dans la position d'une partie quelconque de l'appareil sans modifier beaucoup la composition relative de la lumière peut créer les plus grandes perturbations dans la densité minimum. Si les mesures de la largeur de bande sont reproductibles, celles de l'intensité maximum ne le sont pas. Aussi était-il nécessaire d'imaginer un autre procédé pour la détermination absolue de la densité minimum du filtre.

Le problème de la mesure de la densité minimum serait résolu si l'on pouvait faire tomber sur le filtre une radiation monochromatique correspondant précisément à la longueur d'onde de Christiansen ; il suffirait de mesurer l'éclairement produit par ce faisceau sur un écran, avant et après interposition du filtre. Mais comment trouver une telle radiation monochromatique pour laquelle liquide et solide du filtre auraient même indice ?

J'ai tourné la difficulté en faisant appel à la variation de l'indice avec la température et j'ai opéré de la façon suivante :

La cuve était placée dans un thermostat dont on pouvait faire varier la température de quelques centièmes de degré à l'heure. Elle était éclairée par une radiation monochromatique λ_0 (1) issue d'une lampe à vapeur de mercure. On observait avec un photomètre de Reichert en prenant comme source de comparaison un autre faisceau monochromatique issu de la même lampe. La température du thermostat baissant par exemple, l'intensité du faisceau transmis par la cuve, augmentait, passait par un maximum, puis diminuait. Au moment du maximum on était bien sûr que pour la radiation λ_0 les indices du verre et du liquide (ici le crown et le Br⁴ Hg Ba) étaient les mêmes et que l'intensité maximum mesurée était bien celle qui correspondait au maximum de transmission pour la radiation λ_0 . On voit sur la figure 14 que la densité minimum σ est proportionnelle à l'épaisseur e de la cuve et inversement proportionnelle au diamètre ϵ du grain. Et l'on a $\sigma = B \frac{e}{\epsilon}$, où B est une constante pour une longueur d'onde donnée (2).

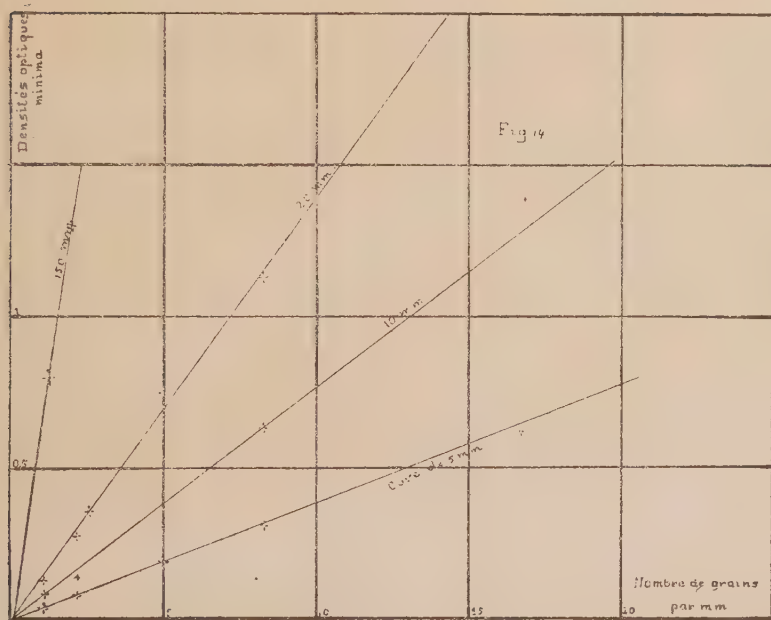
Les nombres obtenus pour cette densité minimum sont cependant trop élevés pour qu'il s'agisse d'une absorption

(1) Dans la plupart de mes expériences j'utilisais la raie verte $\lambda = 5460 \text{ \AA}$ du mercure.

(2) Autrement dit, la densité est proportionnelle au nombre total des grains traversés par un rayon lumineux normal à la cuve.

vraie par le solide et le liquide. Peut-être faut-il incriminer la couche de passage liquide solide ; peut-être faut-il penser à la distribution hétérogène de l'indice de réfraction d'un solide qui n'est constant dans une masse de bon verre ou de bon quartz fondu qu'à quelques unités près de la 5^e décimale. Nous discutons cette question au chapitre V.

J'ai réuni sur la figure 15 les résultats relatifs aux me-

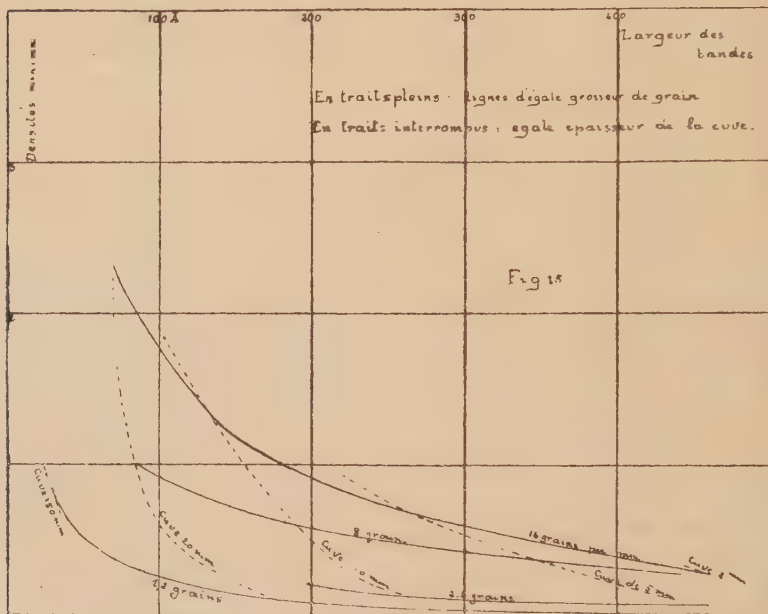


sures de densité minimum et aux mesures de largeur de bande. On y constate qu'il y a des exigences contradictoires à vouloir des filtres à la fois très transparents et très sélectifs : l et σ varient en sens inverse.

Toutefois on constate qu'au point de vue de la largeur de la bande il est préférable d'utiliser une cuve large avec de gros grains qu'une cuve étroite avec de petits grains, le nombre des grains restant le même dans les 2 cas (et par suite aussi la densité minimum). Il ne faut pas exagérer

cependant car une cuve trop volumineuse garde difficilement une température uniforme. Pratiquement on ne peut guère dépasser 2 cm. (sans thermostat surtout).

Variation de la densité minimum avec la région spectrale. — Le même procédé qui consiste à faire varier la température du thermostat m'a permis de mesurer les densités de

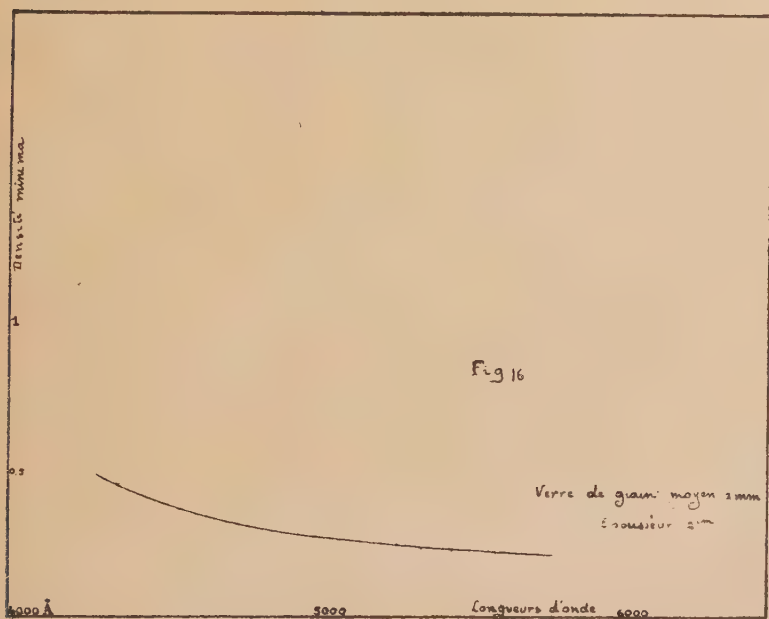


la cuve pour différentes raies du mercure. Voici les nombres trouvés qui sont relatifs à une cuve de 2 cm. d'épaisseur contenant des grains de crown de 1 mm. de diamètre immergés dans du $\text{Br}^4 \text{Hg Ba}$ (fig. 16).

Variation de la largeur de la bande avec la région spectrale. — Que ce soit par élévation de température ou par dilution, si l'on déplace la bande de transmission vers les petites longueurs d'onde, la bande diminue rapidement de largeur comme le veut la formule théorique du chapitre IV.

La comparaison de la théorie et de l'expérience est faite au tableau III. (Voir aussi fig. 18 bis.)

Mesures à grande distance du maximum. — Il est important de savoir si pour des radiations très différentes de λ_0 l'intensité est pratiquement nulle. Si l'on désire isoler une raie dans un spectre il est important que des raies intenses



éloignées de la première ne soient pas transmises. Le procédé que je viens d'indiquer peut servir à cette mesure si l'on fait varier considérablement la température du thermostat ; d'ailleurs j'ai fait des mesures du même genre en comparant l'intensité des raies du Cd qui, après transmission, étaient étalées en un spectre ; la comparaison était faite au moyen de verres neutres de densité connue. Voici les résultats obtenus :

	λ	Densités
Raie transmise.....	4.086 Å	0,4
Raie —	6.433	3,15
Raie —	4.801	2
Raie —	4.678	2,42

La filtration est très convenable.

Utilisation des cristaux uniaxes. — On peut se demander si l'on pourrait utiliser des cristaux uniaxes pulvérisés comme éléments d'un filtre de Christiansen. L'expérience que j'ai faite avec du quartz naturel montre que la chose est possible, mais que la densité minima du filtre est très grande.

On ne peut s'en étonner : chaque fois qu'un rayon lumineux tombe sur un petit cristal, il se divise en deux rayons : le premier rayon ordinaire peut traverser le cristal sans déviation si celui-ci a un indice égal à celui du liquide. Mais le rayon extraordinaire dont l'indice varie avec la direction est presque toujours dévié. La déviation en deux rayons dont l'un est éliminé se poursuit pour chaque petit cristal traversé et la lumière ordinaire seule transmise est évidemment de faible intensité.

*Comparaison des filtres de Christiansen,
des monochromateurs à prismes
et des filtres colorés.*

Comme les monochromateurs à prismes, les filtres de Christiansen permettent à l'opérateur de sélectionner dans le spectre une bande spectrale dont le centre de gravité peut être choisi à volonté. Dans un monochromateur, on règle la largeur de la bande de transmission en agissant sur les fentes d'entrée et de sortie de l'appareil. Si la fente d'entrée est très étroite, le monochromatisme est excellent, mais l'intensité transmise est faible. Réciproquement, une bande de transmission assez large est très lumineuse. On retrouve là une propriété des filtres de Christiansen.

Un monochromateur de Bruhat réglé pour sélectionner les raies du mercure, s'il est éclairé par une lampe à incandescence laisse passer une bande d'au moins 300 Å de largeur et il impose dans les mesures courantes de polarimétrie un angle de pénombre de 2° dans le vert et de 3° dans le violet. Un filtre de Christiansen aussi lumineux laisserait passer une bande au moins trois fois plus étroite. Un monochromateur ne peut éclairer qu'un faible champ, tandis qu'un filtre de Christiansen peut éclairer par toute sa surface, théoriquement aussi grande que l'on veut. Un monochromateur est beaucoup plus encombrant qu'un simple filtre de Christiansen.

Un monochromateur double est un instrument beaucoup plus coûteux qu'un filtre de Christiansen. Il est vrai qu'il élimine toute lumière parasite, alors qu'un filtre de Christiansen laisse passer dans une proportion de 1/1.000^e toutes les longueurs d'onde situées en dehors de la bande de transmission. Mais en général, on peut obvier à cet inconvénient, par l'emploi simultané de filtres colorés très lumineux.

Les filtres colorés, peu coûteux en général, sont des instruments dont il faut posséder une gamme pour explorer le spectre, puisqu'ils ne laissent passer que la bande pour laquelle ils ont été conçus. Un filtre coloré aussi sélectif qu'un filtre de Christiansen serait extrêmement peu lumineux : un bon filtre coloré isolant la raie jaune du mercure des raies rouges et verte ne laisse passer que 10 % de cette raie jaune, alors qu'un filtre de Christiansen analogue en laisse passer 50 %. Les filtres colorés très lumineux transmettent des bandes très larges. Comme eux, les filtres de Christiansen permettent d'éclairer de grandes surfaces. Par contre, il faut reconnaître qu'un filtre de Christiansen à l'encontre des filtres colorés et des monochromateurs est sensible aux variations de température et doit être dans certains cas enfermé dans un thermostat.

Cependant, cette influence de la température n'est pas

aussi importante qu'on pourrait le croire (1) ; c'est ainsi que, pour le bromomercurate de baryum, liquide relativement peu dilatable, la bande de transmission se déplace de 35 Å par degré vers $0\ \mu\ 6$ et de 15 Å par degré vers $0\ \mu\ 40$. Dans le premier cas, la bande de transmission que j'avais étudiée dans ce but avait 320 Å de largeur. Elle avait 25 Å vers $0\ \mu\ 40$ et 16 Å à $0\ \mu\ 38$. La bande de transmission se déplace de toute sa largeur dans le spectre pour un intervalle de 6° dans le rouge et pour un intervalle de $1^\circ 6'$ à la limite du spectre visible à $0\ \mu\ 40$.

*Conseils pratiques. Meilleurs résultats.
Limitations du procédé.*

En réalité un filtre de Christiansen est un instrument essentiellement différent d'un filtre coloré. Il ne s'agit pas de placer le filtre de Christiansen n'importe où sur le trajet d'un faisceau lumineux pour obtenir un bon monochromatisme.

Un filtre de Christiansen doit être éclairé par un faisceau parallèle très bien dirigé : l'emploi d'un téléobjectif pour obtenir un tel faisceau ou d'un très bon objectif à grande distance focale au foyer duquel se trouve un trou T vivement éclairé, améliore beaucoup les conditions d'emploi d'un filtre de Christiansen. La lumière transmise par le filtre sera, si le faisceau doit rester parallèle, examinée à bonne distance (quelques mètres). Si la lumière transmise doit être concentrée, on utilisera soit un objectif à long foyer, soit un téléobjectif et l'on formera dans le plan de projection une image du trou T.

La cuve aura deux ou trois centimètres d'épaisseur. Elle contiendra des grains d'un verre homogène, propre, de diamètre moyen 0,5 à 1 mm., sans qu'il y ait beaucoup de par-

(1) Ahier, *Comptes rendus*, t. 202, p. 1775 (1936).

ticules ayant des dimensions très différentes de ce diamètre moyen : ce résultat est facilement obtenu par tamisage et lavage. Les liquides utilisés doivent être clairs et purs. L'appareil doit être conçu de manière à pouvoir être agité facilement dans la masse, surtout s'il est de grandes dimensions.

Les liquides et les solides que je préconise sont, pour les différentes régions du spectre, donnés au tableau II. Les nombres que je donne dans ce tableau pour les largeurs de bandes et pour les densités minima ne sont nullement des valeurs optima. Ce sont des valeurs que j'ai obtenues. En effet, c'est seulement après avoir exploré tout le spectre visible et ultraviolet, et obtenu les nombres que j'ai donnés dans ce tableau, que je me suis préoccupé d'améliorer mes résultats par l'emploi de meilleurs systèmes optiques que j'ai décrits plus haut. Comme je l'ai montré au cours de ce chapitre, les résultats s'améliorent alors beaucoup dans le spectre visible. Mais je ne disposais pas pour le spectre ultraviolet d'objectifs achromatiques quartz-fluorine, ou quartz eau, ou quartz FLi, et n'ai pu pousser plus loin ce travail.

S'il s'agit, avec une solution de Mg Br^2 par exemple de régler le filtre pour $0\mu 25$, le mieux est d'employer une solution concentrée de Mg Br^2 , grâce à laquelle la mixture quartz pilé - Mg Br^2 laissera passer une bande visible ; on diluera alors à l'aide de quelques gouttes d'eau distillée. La couleur de la bande de transmission virera au violet, puis deviendra invisible (ultraviolette). On prendra alors des clichés successifs de la lumière ultra-violette transmise en ajoutant toujours quelques gouttes d'eau entre deux clichés, jusqu'à ce qu'on ait atteint la région $0\mu 28$, ce dont on s'apercevra grâce à un spectre de comparaison des raies du mercure. L'opération sera terminée en une heure au grand maximum.

Si la dispersion du liquide est, dans le domaine visible très voisine de celle du solide (eau sucrée et quartz) il suffit

de quelques gouttes d'eau pour transporter la région de transparence à $0 \mu 20$. Au contraire, il faudra verser beaucoup plus d'eau si l'on utilise du chlorure de lithium.

Si l'on a fréquemment à se servir d'une même solution pour laisser passer toujours une même bande, on utilisera avec succès un réfractomètre grâce auquel on prendra l'indice n_D et la solution (1) qui aura convenu. Chaque fois que l'on voudra renouveler cette solution, il sera dès lors facile de la reconstituer. Si je n'ai pas cru utile de donner de telles indications, c'est que j'indique ici non des positions bien précises, permettant de laisser passer une certaine raie du fer par exemple, mais des régions spectrales plus ou moins larges dans lesquelles conviennent certaines solutions. Il ne me semble dès lors pas plus long de rechercher une région de transmission par photographie, que de chercher à réaliser une solution d'indice n_D donné. De plus, la série des clichés permet à l'expérimentateur de se rendre compte de la qualité des produits qu'il emploie pour constituer le filtre, et de suivre facilement sans difficulté son opération de dilution, de reconnaître au fur et à mesure les durées de poses qui lui seront nécessaires, etc...

J'ai déjà fait allusion à la formule théorique que j'établirai au chapitre IV. D'après cette formule, la largeur l de la bande de transmission est inversement proportionnelle à la différence des dispersions $\frac{dn_e}{d\lambda} - \frac{dn_s}{d\lambda}$ du liquide et du solide. Elle est proportionnelle à l'indice de réfraction et à un certain facteur ψ indépendant de la nature chimique du liquide et de la poudre. Je montrerai plus loin que ψ n'est pas autre chose que la différence des indices du solide aux deux extrémités de la bande de transmission. Comme l'indice de réfraction d'un verre n'est constant dans la masse qu'à une ou deux unités près de la 5^e décimale, on aura toujours évidemment $\psi > 10^{-5}$. Bien que le terme « largeur de bande »

(1) Noter la température.

soit assez élastique puisqu'on peut définir cette largeur comme étant la différence des longueurs d'ondes pour lesquelles l'intensité transmise est tombée à $\frac{1}{2}$ ou à $\frac{1}{n}$, cette largeur a un sens pratique et qui dépend de l'expérience que l'on fait. On comprend donc que si ψ a une limite inférieure,

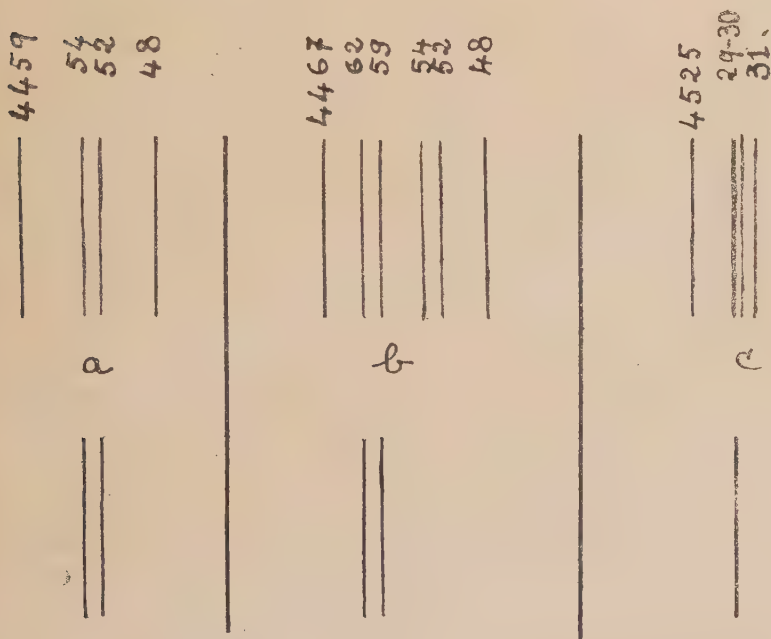


Fig. 17. — Ces dessins sont relatifs à différentes régions *a*, *b*, *c* d'un spectre du fer examiné au spectroscopie. Le système d'éclairage de ce spectroscopie est décrit page 4. L'interposition d'un filtre de Christiansen convenable élimine toutes les raies du spectre du fer, sauf, dans chaque cas celles qui sont dessinées sur la partie inférieure de la figure.

l qui lui est proportionnel a aussi une limite inférieure. Il est illusoire de vouloir faire un filtre de Christiansen dont la bande de transmission ait l'étroitesse d'une raie spectrale. Une bande d'un ou deux Å de largeur, qui est le meilleur résultat que j'ai obtenu (emploi de deux téléobjectifs) constitue déjà un résultat bien difficile à dépasser. Encore faut-il

TABLEAU I

Nombre de grains par mm. k	Epaisseur de la cuve : e	Densité minima σ	Largeur de la bande : L	$A = \frac{\sigma \varepsilon}{e} = \frac{\sigma}{ek} = \frac{\sigma}{p}$	$B = L \cdot \frac{e}{\sqrt{\varepsilon}} = Le \sqrt{k}$
1,2	5 mm	0,04	615 Å		
	10	0,07	330	$6,7 \times 10^{-3}$	$3,3 \times 10^3$
	20	0,12	170	$5,8 \times 10^{-3}$	$3,5 \times 10^3$
	150	0,80	25	$6,7 \times 10^{-3}$ $4,4 \times 10^{-3}$	$3,7 \times 10^3$ $2,7 \times 10^3$
2,2	5	0,07	460	$6,3 \times 10^{-3}$	$3,4 \times 10^3$
	10	0,14	230	$6,3 \times 10^{-3}$	$3,4 \times 10^3$
	20	0,27	130	$6,1 \times 10^{-3}$	
	150	1,3	—	4×10^{-3}	
8,3	5	0,32	340	$7,5 \times 10^{-3}$	$4,5 \times 10^3$
	10	0,63	165	$7,3 \times 10^{-3}$	$4,8 \times 10^3$
	20	1,15	74	$6,9 \times 10^{-3}$	$4,3 \times 10^3$
	150	non mesurable	—	—	—
16,7	2	0,32	440	$8,9 \times 10^{-3}$	$3,5 \times 10^3$
	5	0,72	290	8×10^{-3}	$5,9 \times 10^3$
	10	1,40	136	8×10^{-3}	$5,6 \times 10^3$
	20	2,30	170	$6,8 \times 10^{-3}$	$5,7 \times 10^3$
	150	non mesurable	—	—	—

J'ai voulu dans ce tableau justifier les formules que j'ai données pages 33 et 34 pour la largeur L et pour la densité minimum σ des bandes de transmission des filtres de Christiansen. L et σ peuvent être exprimés en fonction de l'épaisseur e de la cuve et du diamètre moyen ε des grains. A partir de ces données expérimentales, j'ai calculé ici les valeurs de A et de B et l'on voit qu'au degré de précision des expériences, A et B peuvent bien être considéré comme des constantes (pour une longueur d'onde donnée). En effet, les formes des grains sont si variées que les grandeurs ε , k ou p (p : nombre total de grains traversés par un rayon lumineux normal) ne sont que des moyennes.

Il résulte entre autre chose de ce tableau que le rapport $\frac{\sigma}{p}$ est constant sensiblement et que tout se passe comme si chaque grain de poudre possédait une densité optique fictive de l'ordre de 0,007. D'autre part on voit que le produit $\sigma \times L$ varie comme $\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{2}$.

TABLEAU II

Région spectrale	Solide	Liquide	Largeur l de la bande	Densité minima	Type d'appareil	ψ
μ						
De 0,70 à 0,37	Flint $n_D = 1,72$	I ⁴ Hg K ²	De 100 à 50 Å	De 0,8 à 1,4	Dispositif fig. 9 ; grains < 0,5 mm	0,0008
0,57 0,50	Crown $n_D = 1,62$	I ⁴ Hg K ²	125 60	—	<i>idem</i> grains de 1 mm	0,0017
0,59 0,57	Flint $n_D = 1,72$	I ⁴ Hg K ²	45 6	faible	objectif astronomique	—
0,50 0,40	Crown $n_D = 1,62$	Br ⁴ Hg Ba	300 100	De 0,3 à 0,6	Dispositif fig. 9 ; grains de 0,8 mm	0,0018
0,50 0,40	Crown $n_D = 1,62$	Br ⁴ Hg Ba	10 2	faible	téléobjectif grains de 0,5 mm	0,00005
0,45 0,40	Crown $n_D = 1,62$	Br ⁴ Hg Ba	12 6	De 0,6 à 1,3	Objectif astronom. ; grains < 0,5 mm	0,00008
0,40 0,357	Crown $n_D = 1,54$	Antipyrine + amino- crotonate d'éthyle	50 20	De 0,3 à 1,3	Dispositif fig. 10 ; grains < 0,5 mm	0,0020
0,357 0,325	SiO ² fondu	Antipyrine aq.	125 20	0,9 à 1,3	<i>id.</i>	0,0020
0,325 0,27	SiO ² fondu	Br ² Mg aq.	83 35	0,5 à 1,4	<i>id.</i>	—
0,27 0,23	SiO ² fondu	ClLi aq.	45 15	0,16 à 1,3	<i>id.</i>	—
0,27 0,23	SiO ² fondu	Eau sucrée	230 50	1,1 à 1,5	<i>id.</i>	0,0020
0,23 0,205	Fluorine F ² Ca	PO ⁴ H ² aq	200 50	0,9 à 1,5	<i>id.</i>	—
0,205 0,185	FLi	Eau faibl. sucrée	< 50 Å	élevée	<i>id.</i>	—

Les densités minima n'ayant pas été mesurées par le procédé précis du thermostat, les nombres de ce tableau ne constituent que des limites supérieures. Les largeurs des bandes peuvent, on le voit être rendues très faibles, de l'ordre de quelques Å à la condition de prendre des grains de diamètre compris entre 0,3 et 0,6 mm et d'utiliser un système projectif très bien dirigé. La fente du spectrographe était placée à quelques mètres du filtre.

TABLEAU III

Système optique	Liquide	Solide	Diamètre des grains	Epaisseur de la cuve	λ en Å	Largeur l	$\psi = \frac{l(\nu_1 - \nu_2)}{2n_0}$
Voir fig. 10	CiLi aq CiLi aq CiLi aq CiLi aq	Si O ² amorphe	0,5 mm	2 cm.	2700 2500 2350 2200	100 Å 64 42 26	0,00108 0,00115 0,00122 0,00118
Voir fig. 10. Réglage meilleur que le précédent.	Br ² Mg aq Br ² Mg aq Br ² Mg aq Br ² Mg aq	Si O ² amorphe	0,5 mm	2 cm	3510 3330 3080 2670	107 85 59 34	0,00086 0,00090 0,00096 0,00094
Voir fig. 10. Bon réglage	Eau sucrée Eau sucrée Eau sucrée Eau sucrée	Si O ² amorphe	0,5 mm	2 cm	2700 2500 2350 2250	230 130 45 18	0,00072 0,00068 0,00068 0,00070
Voir fig. 10 Très bon réglage	PO ³ H ³ aq PO ³ H ³ aq	Fluorine	0,8 mm	2 cm	2500 2050	200 50	0,00020 0,00021
Voir fig. 10 Très bon réglage	Antipyrine aq	Si O ² amorphe	0,9 mm	2 cm	3450	50	0,00013
Téléobjectif et fig. 9	Br ² Hg Ba	Crown Parra-Mantois	0,5 mm	2 cm	3950	3	0,00008

On voit que ψ est bien une constante caractéristique de l'appareil optique utilisé : ψ ne dépend que l'épaisseur de la cuve, du diamètre des grains, du système dispersif. Mais il ne dépend pas de la nature des milieux ou de λ .

opérer dans une région où le liquide est très dispersif et où l'absorption propre de ce liquide commence à intervenir (fig. 17).

Densité minima faible et bande de transmission très étroite sont, je l'ai déjà dit, des qualités contradictoires pour un filtre de Christiansen. Selon ses besoins, l'expérimentateur devra sacrifier un peu à l'une ou à l'autre. Dès que l'on veut faire passer plus de 50 % de la lumière, il faut compter sur des bandes de transmission ayant au moins 30 ou 50 Å de largeur. On ne pourra obtenir une bande de 2 Å de largeur qu'en sacrifiant 75 % de la lumière employée.

CHAPITRE IV

Largeur de la bande de transmission. Partie théorique.

Deux caractéristiques sont, nous l'avons vu, attachées à la bande de transmission d'un filtre de Christiansen : sa largeur et son intensité maximum. Je vais étudier tout d'abord théoriquement ces deux propriétés. Je commencerai par établir une formule qui relie la largeur de la bande aux dispersions des constituants du filtre. Mais, comme la formule est assez générale et s'adresse à des filtres qui ne sont pas forcément du type précédent, j'élargirai sa portée à tout un groupe de monochromateurs.

Puis, reprenant le cas spécial des filtres de Christiansen, je montrerai comment (en vertu du fait expérimental que l'on ne change pas la bande de transmission par agitation du filtre) on peut trouver l'expression complète de la largeur de la bande.

GÉNÉRALITÉS

sur un certain type de monochromateurs.

Un monochromateur est un instrument destiné à isoler dans un faisceau lumineux hétérochrome un groupe de radiations dont les longueurs d'onde sont comprises dans un petit intervalle $\left(\lambda_0 - \frac{\Delta \lambda}{2}, \lambda_0 + \frac{\Delta \lambda}{2} \right)$ par exemple.

Pour obtenir un tel résultat, on peut faire subir au faisceau donné une série de réfractions, de réflexions ou de diffusions dans différents milieux (2 en général, A et B disposés en alternance par exemple) grâce auxquelles le faisceau est étalé en un spectre. La disposition des couleurs dans ce spectre est telle que l'on peut grâce à un diaphragme ou une fente y distraire un groupe de radiations comprises dans un faible intervalle de longueurs d'onde.

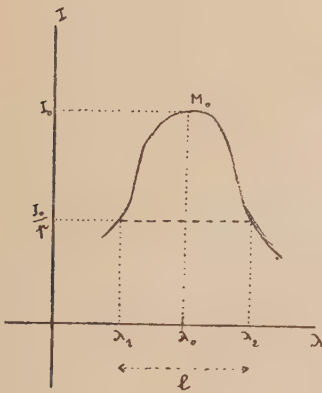


Fig 18

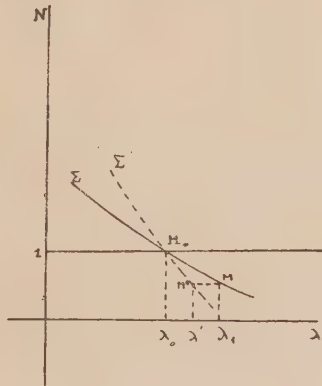


Fig 19

Si l'on dresse la courbe représentative des intensités des radiations en fonction de leur longueur d'onde on obtient alors la figure 18.

La courbe est souvent en forme de cloche et son maximum est un point de coordonnées (λ_0, I_0) . Soit p un nombre quelconque ; il existe deux radiations λ_1 et λ_2 pour lesquelles l'intensité est $\frac{I_0}{p}$. La grandeur $\lambda_1 - \lambda_2 = l$ porte le nom de « largeur de la bande ». A l'encontre de certains auteurs qui choisissent $p = 2$, nous prendrons en général $p = 10$. Lorsque p n'est pas trop grand $\lambda_0 - \lambda_2 = \frac{l}{2}$ approximativement.

Je vais m'occuper d'un type particulier de monochromateurs. Je supposerai que pour une certaine longueur d'onde λ_0 les milieux A et B ont le même indice ; les radiations voisines de λ_0 traversent le système sans grandes déviations, alors que les autres sont dispersées dans l'espace. Ce sont précisément les radiations voisines de λ_0 que nous cherchons à isoler à l'aide d'un diaphragme. Citons parmi les appareils de ce type : les filtres de Chris-

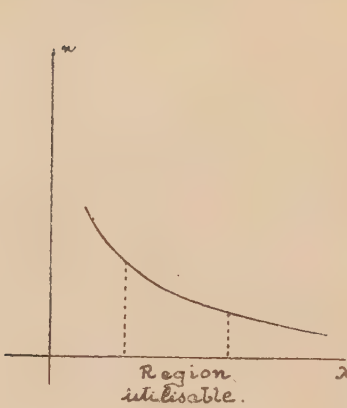


Fig 19 bis

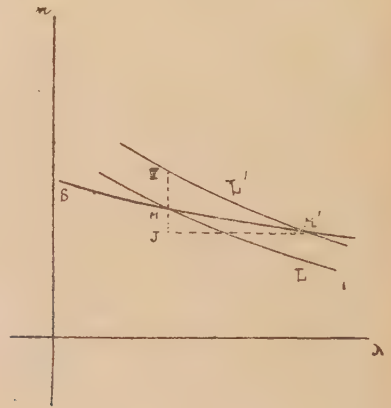


Fig 19 bis

tiansen ; le prisme au bromomercurate (chap. VI et fig. 29) ; le système dessiné figure 22 comprenant une calotte sphérique en verre immergée dans une cuve à faces parallèles en un liquide de même indice, système que j'ai étudié mais qui ne donne de bons résultats qu'à grande distance ; le système constitué par des tiges cylindriques de verre plongeant dans un liquide de même indice, etc...

Soit deux axes de coordonnées (fig. 19) ; portons en abscisse la longueur d'onde et en ordonnée les indices de réfraction des milieux A et B constituant le système, indices pris par rapport à l'un d'eux, A par exemple. La dispersion de A par rapport à lui-même est ainsi représentée

par une droite D parallèle à $O\lambda$ à la distance unité. La dispersion de B par rapport à A donne une courbe Σ qui coupe D en $M_0(\lambda_0, 1)$.

Soit :

$$N \doteq N(\lambda) \quad \text{avec } N(\lambda_0) = I$$

l'équation de Σ . Au point M voisin de M_0 sur Σ on a :

$$(I) \quad N(\lambda_1) = I + \left(\frac{\partial N}{\partial \lambda} \right)_0 \Delta \lambda + \left(\frac{\partial^2 N}{\partial \lambda^2} \right)_0 \frac{\overline{\Delta \lambda^2}}{2} + \dots$$

en appelant $\lambda_0 + \Delta \lambda = \lambda_1$, l'abscisse de M.

Supposons que, sans toucher à la position ni aux dimensions du monochromateur, on change le milieu B en un milieu C d'absorption sensiblement égale, mais de dispersion différente. De plus, supposons que pour la radiation λ_0 l'indice de C soit encore égal à celui de A. Soit Σ' la courbe de dispersion de C par rapport à A. L'indice, $N' = N'(\lambda'_1)$ de C au point M' voisin de M_0 et situé sur la parallèle à $O\lambda$ menée par M (fig. 2), sera, pour la radiation λ'_1 , égal à :

$$(II) \quad N'(\lambda'_1) = I + \left(\frac{\partial N'}{\partial \lambda} \right)_0 \delta \lambda + \frac{\partial^2 N'}{\partial \lambda^2} \frac{\overline{\delta \lambda^2}}{2} + \dots = N(\lambda_1)$$

en appelant $\lambda'_1 = \lambda_0 + \delta \lambda$ l'abscisse de M' .

En première approximation (ce qui revient à confondre Σ et Σ' avec leurs tangentes au voisinage de M), bornons-nous aux deux premiers termes des développements (I) et (II). On a :

$$(III) \quad \frac{\partial N}{\partial \lambda} \Delta \lambda = \frac{\partial N'}{\partial \lambda} \delta \lambda$$

Or, la radiation λ_1 suit dans le milieu B le même chemin spatial que la radiation λ'_1 dans le milieu C, puisque les indices relatifs correspondants sont égaux. L'intensité du faisceau λ'_1 est d'ailleurs la même que l'intensité du faisceau λ_1 puisque les absorptions de B et C sont sensiblement égales (On peut d'ailleurs s'affranchir de cette restriction).

Si précisément $2\Delta\lambda$ est dans le premier cas (milieu B) ce que j'ai appelé largeur l de la bande de transmission, dans le second cas (milieu C) la largeur de la bande sera donc $2\delta\lambda$.

Or (III) nous montre que le produit $\frac{\partial N}{\partial \lambda} \Delta\lambda$ est constant et ne dépend pas du milieu B ou C (ou même du milieu A en faisant le même raisonnement sur ce milieu A). Donc, puisque ce produit ne dépend que de la forme et des dimensions u du système, nous pouvons poser :

$$(IV) \quad \frac{l}{2} \frac{\partial N}{\partial \lambda} = \psi(u) \quad \left(\text{où } \frac{\partial \psi}{\partial N} \equiv 0 \right)$$

Soient n_1 et n_2 les indices usuels de A et B ; on a :

$$N = \frac{n_2}{n_1}$$

d'où :

$$\frac{dN}{N} = \frac{dn_2}{n_2} - \frac{dn_1}{n_1} \quad \text{ou} \quad \frac{dN}{d\lambda} = \left(\frac{N}{n_2} \right)_0 \frac{dn_2}{d\lambda} - \left(\frac{N}{n_1} \right)_0 \frac{dn_1}{d\lambda}$$

En M_0 , $N = 1$, $n_2 = n_1 = n_0$

d'où :

$$\frac{l}{2} \frac{\left(\frac{dn_2}{d\lambda} \right)_0 - \left(\frac{dn_1}{d\lambda} \right)_0}{n_0} = \psi(u)$$

$$(V) \quad l = \frac{2n_0}{|\nu_2 - \nu_1|} \psi(u)$$

en posant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \nu_1 = \left(\frac{dn_1}{d\lambda} \right)_0 \\ \nu_2 = \left(\frac{dn_2}{d\lambda} \right)_0 \end{array} \right.$$

La fonction ψ n'est pas autre chose que la différence des indices relatifs en M et M_0 .

Remarque. — Dans la formule (V) il n'est pas tout à fait exact que $\psi(u)$ ne dépend pas de n_0 , car il y a une interaction du monochromateur et du reste du système : arrivés sur le dernier dioptré du monochromateur (le dioptré qui sépare le monochromateur de l'air) les rayons subissent une dernière réfraction d'autant plus importante que n est plus élevé. Mais les valeurs de n_0 sont comprises en général entre 1,5 et 1,7. Nous allons montrer qu'une telle variation de n ne change pratiquement pas la valeur que la formule V donne de l .

Supposons en effet que nous ayons affaire à un filtre monochromateur ; nous supposerons que le filtre a une symétrie de révolution. Les rayons de longueur d'onde λ_0 forment un faisceau parallèle. Mais les rayons correspondant à la longueur d'onde $\lambda' \neq \lambda_0$ sont compris à l'intérieur d'un cône Σ de demi-ouverture ξ . Soit n_1 l'indice du filtre par rapport au milieu extérieur pour la radiation λ_0 . Supposons que sans rien changer d'autre on modifie cet indice et qu'on lui donne la valeur n_2 . Cette fois les rayons de longueur d'onde λ' qui étaient compris à l'intérieur de Σ sont maintenant compris à l'intérieur d'un cône Σ' de demi-ouverture ξ' . Et l'on a :

$$\frac{\xi'}{\xi} = \frac{n_2}{n_1}$$

Soit P le plan du diaphragme qui limite à une distance D. l'utilisation du faisceau. Soient r_1 et r_2 les rayons des cercles découpés sur P par les cônes Σ et Σ' . Soit r le rayon du diaphragme ; supposons $r_2 > r > r_1$. (fig. 20).

La distribution des rayons à l'intérieur de Σ n'est pas uniforme, les rayons divergents étant moins probables que les rayons suivant l'axe (il faut beaucoup de chance pour qu'un rayon tombe sur chaque surface de séparation à l'intérieur du filtre de façon à être dévié au maximum alors qu'il y a beaucoup de possibilités pour qu'un rayon soit

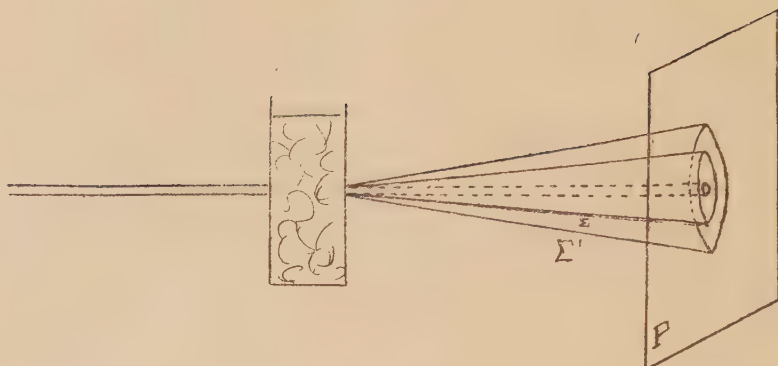


Fig. 20

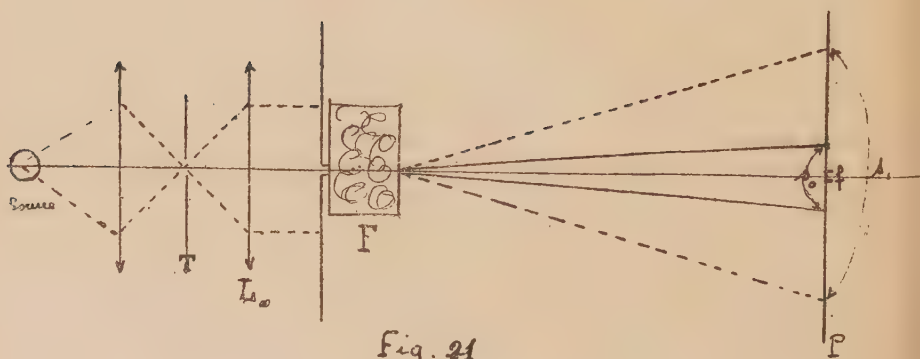


Fig. 21



Fig. 22

ramené vers l'axe). Lorsque les rayons passent du cône Σ au cône Σ' les rayons se raréfient dans le cercle de rayon r . On aura une limite supérieure de cette raréfaction en supposant que la distribution des rayons est uniforme dans Σ' (car en réalité ce sont les rayons les plus rares qui cessent de traverser le diaphragme).

Les flux d'énergie à travers les cercles de rayons r_1 et r_2 seront au plus dans le rapport $\left(\frac{r_1}{r_2}\right)^2$ ou $\left(\frac{\xi'}{\xi}\right)^2$ ou $\left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2$. Tout se passe comme si pour les rayons de longueur d'onde λ' la densité optique avait augmenté au plus de $2 \lg \frac{n_2}{n_1}$.

Si le centre du diaphragme ne se trouvait pas sur l'axe du cône Σ on verrait que là encore $2 \lg \frac{n_2}{n_1}$ est une limite supérieure de l'augmentation de la densité optique.

Si enfin on considère le filtre comme traversé par un faisceau étendu, on pourra toujours le considérer par la pensée comme décomposé en filtres élémentaires tels que ceux dont nous venons de parler : $2 \lg \frac{n_2}{n_1}$ constitue donc une limite supérieure de l'augmentation de la densité optique dans tous les cas pour un faisceau de longueur d'onde λ' . Si λ' est très voisin de λ_0 cette limite est bien loin d'être atteinte. Tout au plus pourrait-elle se rapprocher pour les extrémités des ailes de la bande. Avec les filtres que nous avons étudiés cette limite serait tout au plus de 0,11.

Il suffit de considérer une courbe de transmission pour voir que dans les cas les plus défavorables cette variation de densité correspondrait à une variation de largeur de l'ordre de 3 à 4 %. Et ce chiffre est une limite supérieure certainement loin d'être atteinte. Nous n'en tiendrons pas compte.

La formule V en première approximation reste correcte.

Applications.

Soient deux milieux A et B dont on puisse représenter les dispersions par les équations :

$$n_1 = \alpha + \frac{\beta}{\lambda^2} \quad \text{milieu A}$$

$$n_2 = \alpha' + \frac{\beta'}{\lambda^2} \quad \text{milieu B}$$

(5) donne :

$$(5') \quad l = \frac{\Psi(u)}{\beta + \beta'} (\alpha \lambda_0^3 + \beta \lambda_0)$$

Si, gardant le même appareil on modifie *très peu* la composition d'un des milieux B de façon à déplacer la bande de transparence, on voit que sa largeur augmente avec λ comme le montre la figure 18 *bis* sur la courbe I représentative de (5'). En réalité, la dilution change un peu la composition du milieu et la courbe s'abaisse un petit peu moins vite vers le violet puisque α' et β' deviennent alors plus petits.

Si A possède une dispersion d'équation $n_1 = \alpha - \beta\lambda$ la courbe représentative II croît plus vite que la précédente. Ce cas est intéressant, car c'est celui d'un solide transparent en présence d'un liquide de même indice.

Les courbes représentatives ne coupent pas l'axe des λ , l'absorption se manifestant dès que la longueur d'onde décroît trop. On comprend que l'on soit obligé de diviser le spectre en régions dans lesquelles on emploie des liquides différents, la région utilisable d'un liquide étant relativement restreinte (fig. 19 *bis*) lorsqu'on ne veut que des bandes de faibles largeurs.

Remplaçons un monochromateur par un autre dont la disposition ou les dimensions sont différentes, mais dont les milieux sont identiques, on aura :

$$\frac{l}{l'} = \frac{\Psi}{\Psi'}$$

On voit que si l'on connaît la courbe C :

$$l = l(\lambda)$$

on peut passer à la courbe C' : $l' = l'(\lambda)$ en multipliant les ordonnées de l par un même nombre. C'est ce qui arrive par exemple si on augmente l'épaisseur d'un filtre de Christiansen ou le diamètre des grains ou que l'on change le système optique condenseur.

Si l'on garde le même appareil, mais que l'on change les milieux, on aura :

$$\frac{l'}{l} = \frac{\nu_2 - \nu_1}{\nu_2' - \nu_1'}$$

la largeur de la bande est inversement proportionnelle à la différence des dispersions pour chaque longueur d'onde.

Cas des filtres de Christiansen.

Parmi les différents systèmes étudiés, les filtres de Christiansen obtenus en mêlant un solide en poudre et un liquide de même indice, semblent donner de bons résultats. On enferme le mélange dans une cuve à faces parallèles sur laquelle on fait tomber un faisceau dirigé (nous l'avons toujours pris parallèle) ; un diaphragme à une certaine distance limite les rayons qui n'ont subi qu'une faible déviation.

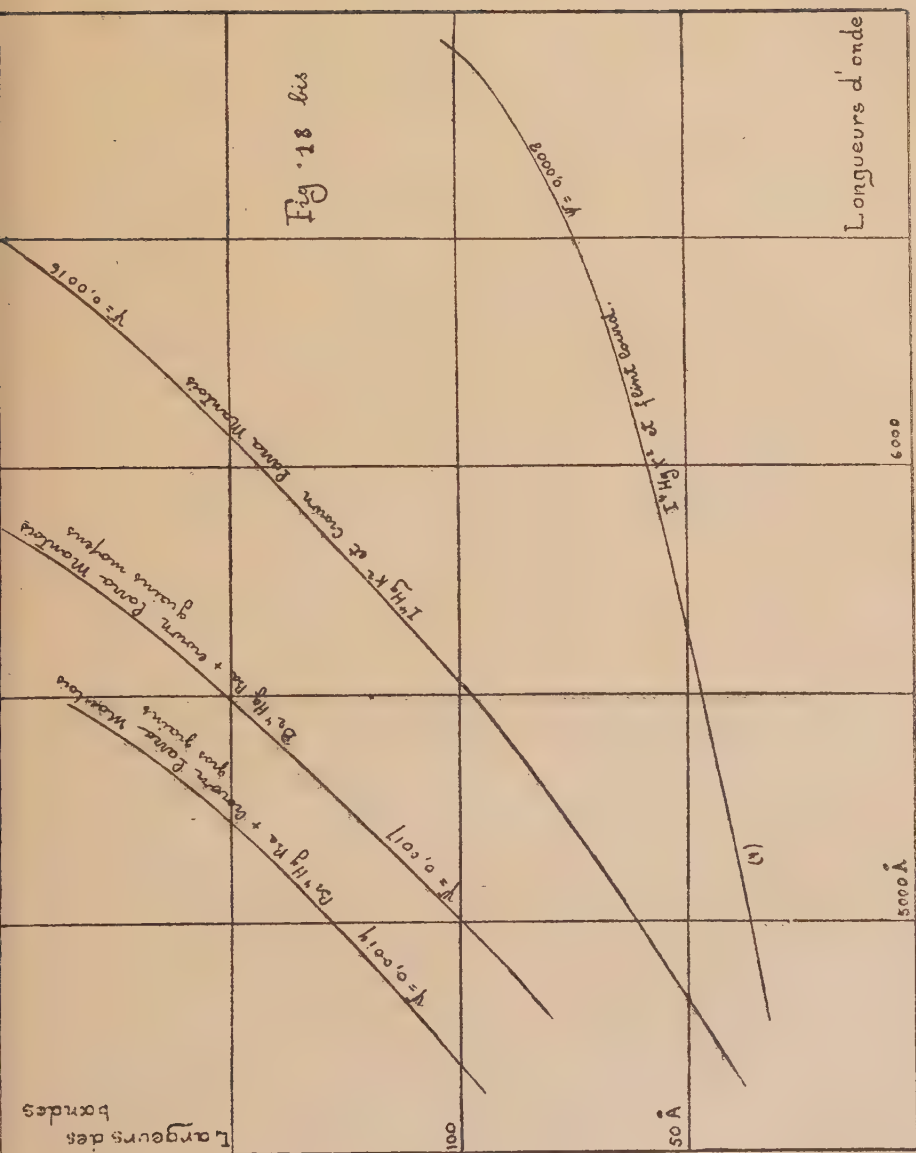
On peut aborder la théorie complète en réunissant par la pensée les points d'impact du faisceau avec les premiers morceaux de verre et considérant ces points comme les éléments d'une surface Σ . Ces éléments ont une orientation quelconque, chaque élément étant également probable, un faisceau de longueur d'onde $\lambda \neq \lambda_0$ mais voisin de λ_0 après la traversée de Σ se résout en une infinité de fais-

ceux dont toutes les directions sont également probables et situées à l'intérieur d'un cône Ω centré sur l'axe et de demi-ouverture $\frac{\pi}{2}$ — L est l'angle limite correspondant à la radiation λ , on a donc :

$$\sin L = \frac{n_1}{n_2} \text{ avec } n_1 < n_2$$

Pour fixer les idées (fig. 21), considérons un filtre F (qui sera d'abord supposé vide) traversé par un faisceau de longueur d'onde $\lambda \neq \lambda_0$. Soit ds un élément de ce filtre situé sur la face de sortie. Les rayons issus du centre O de ds viennent former, dans le plan P perpendiculaire au faisceau initial et passant par la fente f d'un spectroscopie, une image circulaire du trou placé au foyer de la lentille L_0 d'où sortait ce faisceau initial. Soit s_0 la surface de cette image et soit α_0 la demi-ouverture du cône s'appuyant sur s_0 et centré sur l'élément ds . Soit D la distance de l'élément à l'image. D est supposé très grand puisque le faisceau primitif est considéré comme parallèle. Soit φ_0 le flux d'énergie lumineuse à travers S_0 .

Remplissons maintenant le filtre avec le liquide et une seule couche, perpendiculaire au faisceau, de grains de verre ; cette fois les rayons issus de ds vont former sur P un cercle plus grand de surface S ; les rayons qui sortent de O et qui s'appuient sur cette image forment un cône de demi-ouverture $\alpha_1 > \alpha_0$. La plus grande valeur que puisse avoir α_1 est $\alpha_0 + 2\left(\frac{\pi}{2} - L\right)$ en négligeant la part qui revient à la réflexion totale. En I, la répartition de la lumière est sensiblement uniforme si $\frac{\pi}{2} - L > \alpha_0$. Le flux lumineux reçu maintenant par la surface s n'est plus que $\varphi_1 = \varphi_0 \frac{s_0}{s_1}$.



$$\text{Or : } s_0 = \pi (D\alpha_0)^2 \quad \text{et} \quad s_1 = \pi D^2 \left[\alpha_0 + 2 \left(\frac{\pi}{2} - L \right) \right]^2$$

$$\varphi_1 = \varphi_0 \frac{\alpha_0^2}{\left[2 \left(\frac{\pi}{2} - L \right) + \alpha_0 \right]^2}$$

avec p couches de grains de verre :

$$\varphi_p = \frac{\alpha_0^2}{\left[2p \left(\frac{\pi}{2} - L \right) + \alpha_0 \right]^2} \cdot \varphi_0 \quad \text{avec} \quad \sin L = \frac{n_1}{n_2}.$$

La densité optique de la cuve pour la radiation λ est donc :

$$\sigma_\lambda = \log_{10} \frac{\varphi_0}{\varphi_p} = 2 \log_{10} \frac{2p \sqrt{1 - \left(\frac{n_1}{n_2} \right)^2} + \alpha_0}{\alpha_0} \quad (n_1 < n_2)$$

$$(6) \quad \sigma_\lambda = 2 \log_{10} \left(1 + \frac{2p}{\alpha_0} \sqrt{1 - \left(\frac{n_1}{n_2} \right)^2} \right)$$

On trouve une équation analogue en tenant compte de la réflexion totale. C'est l'équation d'une demi-branche de la courbe de transmission. La largeur de la courbe s'obtient aisément ; soit λ_1 la radiation d'un bord de la bande ; on a :

$$\sigma_{\lambda_0} = 0 \quad \sigma_{\lambda_1} = 1.$$

D'où :

$$\frac{1}{2} = \log_{10} \left(1 + \frac{2p}{\alpha_0} \sqrt{1 - \left(\frac{n_1}{n_2} \right)^2} \right)$$

ou, sensiblement :

$$\frac{2p}{\alpha_0} \sqrt{1 - \left(\frac{n_1}{n_2} \right)^2} = 2$$

$$\frac{n_1}{n_2} = \sqrt{1 - \left(\frac{\alpha_0^2}{p^2} \right)}$$

$$\frac{n_0 + \frac{dn_1}{d\lambda} \Delta\lambda}{n_0 + \frac{dn_2}{d\lambda} \Delta\lambda} = \sqrt{1 - \frac{\alpha_0^2}{p^2}}$$

Multipliant haut et bas par l'expression conjuguée du dénominateur et négligeant le carré de $\Delta\lambda$ ($\Delta\lambda$ est la 1/2 largeur de la bande) :

$$1 - \frac{\Delta\lambda}{n_0} \left(\frac{dn_2}{d\lambda} - \frac{dn_1}{d\lambda} \right) = \sqrt{1 - \frac{\alpha_0^2}{p^2}}$$

$$\Delta\lambda = \frac{1 - \sqrt{1 - \frac{\alpha_0^2}{p^2}}}{\frac{dn_2}{d\lambda} - \frac{dn_1}{d\lambda}} \cdot n_0$$

Développant le radical en série et ne prenant que les premiers termes.

Largeur de la bande :

$$(7) \quad l = 2 \Delta\lambda = \frac{2 n_0}{\frac{dn_2}{d\lambda} - \frac{dn_1}{d\lambda}} \cdot \frac{\alpha_0^2}{2 p^2}$$

Cependant les expressions (6) et (7) ne peuvent être correctes qu'à l'échelle de l'optique géométrique. Nous verrons au chapitre suivant que les rayons acquièrent dans leurs divers trajets à travers le filtre des retards les uns par rapport aux autres qui déterminent une sorte d'absorption virtuelle. La forme de la courbe telle que nous l'avons déterminée dans le calcul ci-dessus n'est pas absolument correcte : pour la longueur d'onde λ_0 on n'a pas comme je l'ai supposé $\sigma_{\lambda_0} = 0$. Plus le grain de verre est petit et plus σ_{λ_0} est grand.

On est conduit à penser que deux filtres de Christiansen homothétiques ne sont pas équivalents : ni au point de vue de la densité minimum ni au point de vue de la largeur des

bandes ; pour chaque couche de grains de verre on doit faire intervenir un facteur de réduction de la largeur de la bande, tenant compte du diamètre moyen ϵ du grain ; bien que la raison d'être de ce facteur puisse sembler un peu obscure, il est vrai néanmoins qu'il existe et l'expérience nous le montre égal à $\frac{p}{\sqrt{\epsilon}}$.

On a donc finalement :

$$l = \frac{n_0}{\frac{dn_2}{d\lambda} - \frac{dn_1}{d\lambda}} \cdot \frac{\alpha}{p\sqrt{\epsilon}}$$

Remarque. — La répartition uniforme au voisinage de I n'est pas une simple hypothèse. On a le droit de supposer qu'après la première réfraction toutes les directions des rayons sont également probables. Après plusieurs réfractions le centre I est en réalité un peu plus éclairé que les bords extrêmes, les rayons ayant une seule possibilité de tomber toujours sur des surfaces réfringentes qui les dévient au maximum, et beaucoup de chances au contraire d'être ramenés vers l'axe. Mais si $\frac{\pi}{2}$ — L est supérieur à α_0 on ne fait qu'une erreur très faible justifiable à notre degré d'approximation.

Si la répartition n'est pas uniforme, en agitant le filtre on obtiendrait des bandes de transmission toujours différentes. L'expérience montre qu'il n'en est pas ainsi.

Conclusions. — Pour obtenir des bandes de transmission intenses et étroites avec des filtres de Christiansen, on a intérêt :

- 1° à utiliser des milieux très dispersifs et réfringents ;
- 2° à prendre une cuve épaisse et des grains pas trop fins ;
- 3° à se placer loin de la cuve pour recevoir le faisceau

émergent et à utiliser un faisceau initial bien défini et bien parallèle.

La première et la troisième condition sont encore applicables aux filtres monochromateurs d'un type plus général décrits au début de ce chapitre.

Déplacement de la bande de transmission.

(Sous l'influence d'un changement de température, de pression, etc...)

Toute cause susceptible de modifier l'indice de réfraction du liquide ou de la poudre qui constituent les éléments d'un filtre de Christiansen modifie la position de la bande de transmission. Un changement de concentration de la solution, une variation de température ou de pression par exemple sont dans ce cas.

Dans l'introduction j'ai examiné qualitativement l'influence d'un changement de température.

Nous avons vu que le centre de la bande de transmission se déplace dans le spectre.

Sous l'influence d'une petite variation de température Δt la courbe de dispersion L du liquide vient en L' et la courbe S reste sensiblement la même, le solide étant influencé de façon négligeable par rapport au liquide (fig. 19 *ter*).

La longueur d'onde de Christiansen qui correspondait d'abord au point M correspond maintenant au point M' ; la variation du centre de la bande de transmission dans le spectre et qui correspond à la variation de température Δt est mesurée par $J M' = \Delta \lambda$. L'indice du liquide qui était mesuré par l'ordonnée de M pour la radiation λ_0 est mesuré maintenant pour la même radiation par l'ordonnée de I : il a subi la variation :

$$M I = \Delta n = \frac{\partial n}{\partial t} \Delta t.$$

La figure (19 *ter*) montre que $IM = IJ - JM$ avec :

$$JM = \frac{\partial n_1}{\partial \lambda} \Delta \lambda$$

$$IJ = \frac{\partial n_e}{\partial \lambda} \Delta \lambda$$

$$(8) \quad \text{d'où : } \frac{\partial n_e}{\partial t} \Delta t = \left(\frac{\partial n_e}{\partial \lambda} - \frac{\partial n_s}{\partial \lambda} \right) \Delta \lambda$$

D'une manière générale, cette formule est applicable si on remplace t par toute autre variable agissant de façon analogue : par la pression par exemple qui peut avoir un intérêt pratique (chapitre VI). Si la variable agit aussi sur le solide de façon appréciable, la formule s'écrit :

$$(8') \quad \left(\frac{\partial n_e}{\partial \xi} - \frac{\partial n_s}{\partial \xi} \right) \Delta \xi = \left(\frac{\partial n_e}{\partial \lambda} - \frac{\partial n_s}{\partial \lambda} \right) \Delta \lambda$$

Cette formule n'est qu'une approximation, car elle suppose qu'au voisinage de M' et M on peut confondre les courbes de dispersion L et S avec des droites et de plus, que L et L' d'une part et S et S' d'autre part sont parallèles, mais c'est une approximation suffisante.

D'autre part, nous avons vu que la largeur de la bande est donnée par :

$$l = \frac{2 n_o}{\frac{\partial n_e}{\partial \lambda} - \frac{\partial n_s}{\partial \lambda}} \psi.$$

Donc on peut écrire :

$$(9) \quad \left(\frac{\partial n_e}{\partial \xi} - \frac{\partial n_s}{\partial \xi} \right) \Delta \xi = 2 n_o \psi \frac{\Delta l}{l}$$

Discussion : Nous savons que la quantité ψ n'est pas autre chose que la différence des indices de réfraction relatifs (du liquide par rapport au solide) aux deux extrémités de la bande de transmission. Comme l'indice de réfraction

d'un verre n'est constant dans un bloc donné qu'à une ou deux unités près de la 5^e décimale, on comprend que ψ a une limite inférieure qu'il n'est pas possible de dépasser et qui est de l'ordre de 10^{-5} . La quantité ψ qui ne dépend que des « dimensions » de l'appareil optique (système de projection, grosseur des grains de verre, diamètre de la cuve, parallélisme du faisceau incident, etc.) peut servir à classer les différents types d'appareils utilisés. Plus ψ sera voisin de 10^{-5} meilleur sera l'appareil, au point de vue de la largeur des bandes de transmission. L'emploi d'un téléobjectif nous a donné à ce point de vue les meilleurs résultats.

D'ailleurs, il résulte de la formule (9) que, puisque ψ reste toujours supérieur à 10^{-5} et que d'autre part on peut admettre que l'on ne peut apprécier une variation $\Delta\lambda$ que si la largeur l de la bande n'est pas très supérieure à $\Delta\lambda$ on voit qu'il y a aussi une limite inférieure à $\Delta\xi$. Un examen rapide des tables donnant les valeurs de $\frac{\partial n}{\partial \xi}$ montre alors qu'avec un filtre de Christiansen on ne peut espérer déceler mieux que :

Une variation de température de $1/1.000^{\circ}$ de degré ;

Une variation de pression de 7,5 cm. de Hg ;

Une variation de concentration de l'ordre de quelques $1/100.000^{\circ}$.

CHAPITRE V

La densité minimum.

PARTIE THÉORIQUE

Si la largeur de la bande se laisse déterminer avec une certaine précision, il n'en est pas de même de l'intensité maximum. Si l'on a fait une mesure de largeur de bande et que cette bande de transmission est représentée par la figure (23) par la courbe I, il suffit quelquefois d'un changement insignifiant de la position de la lentille qui sert à projeter le faisceau sur la fente du spectroscopie pour obtenir la courbe II de même largeur mais de densité optique minimum un peu différente. Du reste l'intensité minimum observée n'est jamais égale à celle qui résulterait des absorptions propres des constituants du filtre, quelles que soient les précautions que l'on prenne pour purifier ces constituants et pour homogénéiser la température. De plus, si par un artifice quelconque (élévation de température par exemple) on déplace la bande vers le violet, la densité optique minimum augmente.

J'ai envisagé pour expliquer ces phénomènes différentes hypothèses. Tout d'abord, il peut y avoir une perte par réflexion (et même par réflexion totale) pour les radiations voisines de la radiation à transmettre. Mais l'emploi de la formule de Fresnel montre que cette perte de lumière est négligeable.

Ensuite l'absorption apparente pouvait résulter de ce

que la lumière rigoureusement monochromatique étant une vue de l'esprit, il faut considérer non pas des ondes, mais des groupes d'ondes, de longueurs d'ondes voisines. L'emploi du principe de la conservation de l'énergie montre qu'aucune perte de lumière ne peut résulter de ce fait (1).

Une autre cause pourrait être due aux déviations causées par le manque d'homogénéité du liquide. En effet, les zones de passage du liquide à la poudre constituent des pellicules à l'intérieur desquelles la concentration est variable. Mais ces couches, si elles reçoivent la lumière transversalement (fig. 24 rayons 1) sont très peu épaisses (ordre de 10 Å). Si elles la reçoivent longitudinalement (rayons 2) elles sont relativement rares. Et les déviations qui en pourraient résulter sont très faibles en conséquence. Quant au mouvement d'agitation moléculaire qui peut causer des fluctuations en indices, le calcul montre qu'il est absolument négligeable. Enfin, les effets provenant de la variation de la pression du haut au bas de la cuve sont également faibles et il n'y a pas lieu de faire intervenir de phénomènes d'interférence à l'intérieur du filtre. Lorsque le liquide est bien propre et que sa température est uniforme à 1/100^e de degré près on peut le considérer comme homogène.

La seule chose qui puisse entrer en ligne de compte pour expliquer la perte de lumière est le phénomène d'interférence causé par le manque d'homogénéité de la poudre dans la masse ou à la surface de la couche de passage. Qu'il s'agisse d'un verre ou d'un cristal cubique naturel, l'indice ne peut être considéré comme uniforme en général qu'à quelques unités près de la 5^e décimale. Les déviations qui peu-

(1) En effet considérons un faisceau qui se réfracte du liquide dans le solide tous deux considérés comme des milieux dispersifs. En appliquant simultanément le principe de la conservation de l'énergie et la loi de Descartes, on est conduit à donner à l'intensité la même valeur dans les deux milieux dispersifs, valeur identique à celle de l'intensité dans le vide. Voir par exemple : L. Brillouin, *Les statistiques quantiques*, p. 12 et L. Brillouin, *Comptes rendus*, t. 172, p. 1167.

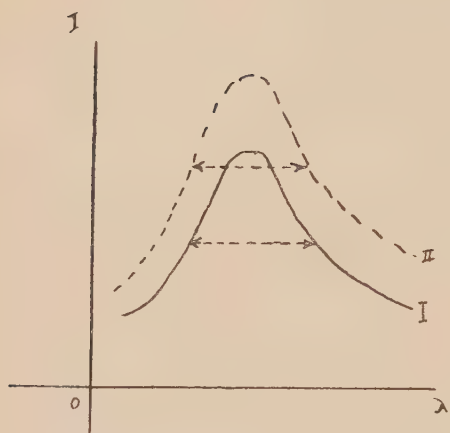


Fig 23

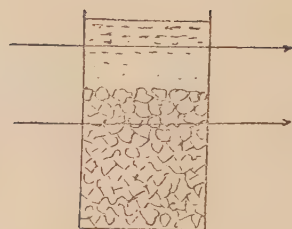


Fig 25



Fig 24

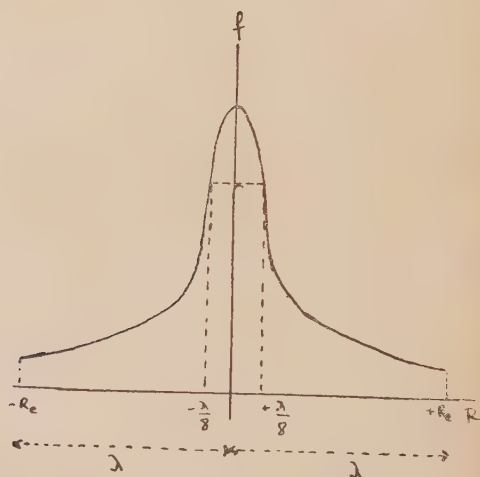


Fig 27

vent en résulter sont faibles nous l'avons dit, mais les phénomènes d'interférence auxquels donne naissance cette hétérogénéité (phénomènes que l'on peut rapprocher de ceux que l'on observe avec les verres dépolis) ne sont nullement négligeables. De plus cet effet intervient pour limiter la largeur de la bande de transmission qu'il est impossible de rendre dès lors plus petite qu'une certaine valeur. Précisons tout cela par le calcul.

Soient deux rayons lumineux parallèles de longueur d'onde λ_0 qui traversent un filtre de Christiansen. Le premier traverse le système poudre liquide et le deuxième ne traverse que le liquide surnageant. Cherchons le retard optique que ces deux rayons sont susceptibles de présenter entre eux (fig. 25).

L'expérience montre que pour une cuve de 20 mm. d'épaisseur le 1/4 soit 5 mm. de cette épaisseur est occupée par du liquide, le reste, soit 15 mm. est occupé par la poudre. Le retard optique à calculer est donc, si on désigne par n_0 l'indice du liquide, par n_i et e_i l'indice variable et l'épaisseur d'un fragment de verre :

$$\begin{aligned} R &= \sum_i n_i e_i + 5 n_0 - 20 n_0. \\ &= \sum_i n_i e_i - 15 n_0 \end{aligned}$$

On aura une limite supérieure de ce retard en supposant que le rayon qui traverse le filtre ne rencontre par hasard que des régions du verre où l'indice a sa plus petite ou sa plus grande valeur, c'est-à-dire $n_0 \pm 2 \cdot 10^{-5}$ environ. On trouve alors

$$\begin{aligned} R_e &= 15 (n_0 \pm 2 \times 10^{-5}) - 15 n_0 \\ &= 30 \times 10^{-5} \text{ mm.} = \pm 3000 \text{ Å} \end{aligned}$$

c'est-à-dire que le retard envisagé est de l'ordre de la longueur d'onde λ de la lumière au plus. Des considérations analogues peuvent être avancées pour montrer l'existence

possible d'un retard produit par des couches superficielles à la zone de séparation des grains et du liquide (1). Dans le cas du retard dans la masse, les différents rayons qui traversent le filtre présentent des retards qui varient de $-R_e$ à $+R_e$. Observés à grande distance ou concentrés à l'aide d'une lentille, ces rayons vont interférer dans l'espace à la façon des rayons qui ont traversé un verre transparent dépoli.

Dans une lame à faces parallèles, l'indice est variable, mais de façon continue et l'effet de cette lame est de donner un léger mouvement de déformation d'ensemble à la surface d'onde. Ici l'indice varie de façon discontinue et c'est pourquoi les phénomènes sont différents.

Divisons par la pensée la surface d'émergence du filtre par un carrelage ou un réseau d'horizontales et de verticales très serré ; les dimensions des carrés obtenus seront supposées petites par rapport aux grains et grandes par rapport à la longueur d'onde λ_0 ; chaque carré voit émerger des rayons dont le retard moyen est R_i . L'écart du retard à la moyenne R_i dans ce carré sera, puisque le réseau est serré, assez faible (cela revient à dire que la surface d'onde n'a pas que des points singuliers).

Ceci posé soient 2 axes de coordonnées. Nous portons en abscisses les retards R_i et en ordonnées (fréquences) le nombre f des carrés que présentent ce retard. On obtient ainsi une courbe en forme de cloche. Pour que le faisceau se transmette sans modification, il faudrait que le nombre des carrés dont le retard est supérieur à $\frac{\lambda_0}{8}$ ou inférieur à $-\frac{\lambda_0}{8}$ soit négligeable. (On comprend très bien qu'il n'en est pas ainsi en général.) Autrement, la lumière ne serait pas régu-

(1) Il n'est pas douteux que ce dernier mode de retard intervienne de façon effective, puisque pour un même solide et différents liquides, on observe des densités minima très différentes (pour une même longueur d'onde cependant).

lièrement transmise (Wood dans son *Optique* et L. Rayleigh dans *Polish*).

Il est possible de calculer l'intensité en donnant à la courbe une forme plausible ; auparavant faisons quatre remarques :

1^o Les retards devant être compris entre $-\frac{\lambda_0}{8}$ et $+\frac{\lambda_0}{8}$ pour que la propagation ne soit pas troublée, le nombre des carrés qui satisfont à cette condition est plus grand pour les grandes longueurs d'onde que pour les petites longueurs d'onde. La lumière sera d'autant plus diffusée que λ_0 sera petit et l'on observera les plus faibles valeurs de la densité minimum du filtre pour les grandes longueurs d'onde. En diluant le liquide ou en élevant la température, on aura une baisse de l'intensité.

2^o La discontinuité et par suite l'hétérogénéité sera d'autant plus marquée que les grains de verre seront plus petits ; la courbe en cloche s'élargira si l'on prend des morceaux de verre de plus en plus petits. Si l'on augmente l'épaisseur de la cuve, on augmente les retards et l'intensité maximum baisse également. On peut s'attendre à trouver pour la densité minimum $\sigma_0 = k \frac{e}{\varepsilon}$ (8). (k constante qui ne dépend que de λ , ε épaisseur d'un grain, e épaisseur de la cuve.) Le phénomène a l'allure d'une véritable absorption.

3^o On comprend que le système de concentration des rayons puisse, en faisant varier l'état d'interférence sur la fente, modifier l'intensité maximum. Cette intensité n'a donc pas un sens précis et le mieux est de la mesurer directement, en lumière parallèle à distance précise si l'on veut faire des comparaisons.

4^o La largeur de la bande si elle n'est ni très grande ni très petite ne sera pas influencée par le déplacement du système de convergence, les états d'interférence correspondent à des régions spectrales de faible étendue. Par

contre, si la bande est de faible largeur, tout se passe comme si la cuve était constituée par des pigments de différents indices compris entre deux valeurs n_1 et n_2 . On ne peut de la sorte espérer réduire indéfiniment la largeur de la bande en améliorant l'appareil. La quantité ψ introduite au chapitre précédent et qui représente la différence des indices relatifs aux deux extrémités de la bande restera évidemment supérieure à $\frac{n_1 - n_2}{n_0}$ soit en général de l'ordre de 10^{-5} .

Précisons un peu en montrant comment on pourrait mener le calcul. On peut supposer les fréquences soumises aux lois du hasard ; la courbe sera une courbe de Gauss, et l'on aura, en désignant par β une constante dite « d'homogénéité du verre » et par α une autre constante reliée au nombre N des carrés :

$$df = \alpha e^{-\beta R^2} dR$$

avec la condition :

$$N = \alpha \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta R^2} dR$$

d'où :

$$\alpha = N \sqrt{\frac{\beta}{\pi}}$$

(On suppose que la surface d'émergence du filtre est de 1 cm^2).

On peut calculer l'intensité émise par le filtre sur un point quelconque M de l'axe de symétrie du système, en employant la méthode des zones de Fresnel. Mais il faut pour cela grouper les carrés (distribués au hasard) d'égal retard R ; c'est à chacun de ces groupes que l'on peut appliquer la méthode des zones. Pour un groupe donné, l'effet est le même que celui de la première demi-zone. La surface d'un carré étant $\frac{1}{N}$ l'effet de la première demi-zone est de créer en M un mouvement :

$$\begin{aligned} dy &= \frac{a}{N} df \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{R}{\lambda} \right) \\ &= \frac{a}{N} N \sqrt{\frac{\beta}{\pi}} e^{-\beta R^2} \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{R}{\lambda} \right) dR \end{aligned}$$

Et l'ensemble de tous ces groupes donnera sensiblement en M le mouvement :

$$y = a \sqrt{\frac{\beta}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta R^2} \left(\cos 2\pi \frac{t}{T} \cos \frac{2\pi R}{\lambda} + \sin 2\pi \frac{t}{T} \sin \frac{2\pi R}{\lambda} \right) dR$$

car la contribution en $e^{-\beta R^2}$ est absolument négligeable pour $R > R_e$ ou $R < -R_e$.

Le 2^e terme de cette somme est une fonction impaire qui apporte une contribution nulle. Il reste :

$$\begin{aligned} y &= 2a \sqrt{\frac{\beta}{\pi}} \int_0^{\infty} e^{-\beta R^2} \cos 2\pi \frac{t}{T} \cos \frac{2\pi R}{\lambda} dR \\ &= 2a \sqrt{\frac{\beta}{\pi}} \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{\beta}} e^{-\frac{\pi^2}{\beta\lambda^2}} \cos 2\pi \frac{t}{T} = a e^{-\frac{\pi^2}{\beta\lambda^2}} \cos 2\pi \frac{t}{T} \end{aligned}$$

D'où, pour l'intensité en M :

$$I = a^2 e^{-\frac{2\pi^2}{\beta\lambda^2}}$$

et pour la densité minimum :

$$(9) \quad \sigma_0 = k_0 \cdot \frac{1}{\lambda^2} \quad k_0 = C t e$$

Quantité toujours supérieure à 0. La forme de la courbe de distribution choisie était assez arbitraire ; j'en ai étudié deux autres et obtenu un résultat analogue. Mais il n'est guère possible de pousser plus loin le calcul vu l'ignorance dans laquelle on est de la distribution des indices à l'intérieur d'une masse de verre ou de la variation des indices dans les couches de passage liquide-solide. La comparaison de (8) et (9) donne donc :

$$\sigma_0 = K \frac{e}{\varepsilon} \cdot \frac{1}{\lambda^2}$$

où K dépend des unités choisies.

* * *

Je crois avoir fourni dans ces deux chapitres, d'une part l'explication la plus plausible des anomalies de densité optique et d'autre part une idée précise de la largeur des bandes de transmission des filtres de Christiansen.

* * *

Résumé des résultats théoriques.

Nous avons montré que dans le cas des monochromateurs décrits au chapitre II d'un type assez général, la largeur l de la bande s'exprime en fonction de l'indice n_0 et des dispersions ν_1 et ν_2 des milieux par la formule :

$$l = \frac{2 n_0}{\nu_1 - \nu_2} \times \psi$$

où ψ est une fonction qui ne dépend que de la nature, des dimensions et de la disposition du filtre envisagé et non des propriétés optiques des milieux constituants.

Dans le cas plus particulier des filtres de Christiansen, cette largeur s'explicite mieux, car on peut calculer l en fonction de l'épaisseur e de la cuve et du diamètre moyen ε des grains du solide employé :

$$l = \frac{2 n_0}{\nu_1 - \nu_2} \frac{\varepsilon}{e} \cdot k(\varepsilon)$$

où $k(\varepsilon)$ est une fonction de ε que l'expérience montrera égale à $\frac{a}{\sqrt{\varepsilon}}$ où a est une constante.

La densité minimum σ_0 d'un filtre de Christiansen s'exprime par une loi de la forme :

$$\sigma_0 = b \frac{e}{\varepsilon} \cdot \frac{1}{\lambda^2}$$

où b est une constante. Ces trois formules ne constituent qu'une première approximation mais sont bien suffisantes pour faire prévoir le sens et la grandeur des phénomènes.

Enfin j'ai établi une formule qui donne la variation de la bande de transmission en fonction d'une variation de température, de pression, de concentration, etc.

CHAPITRE VI

Applications.

Parmi bien d'autres applications des liquides dispersifs et des monochromateurs, en voici quelques-unes qui n'avaient pas encore été étudiées à ma connaissance :

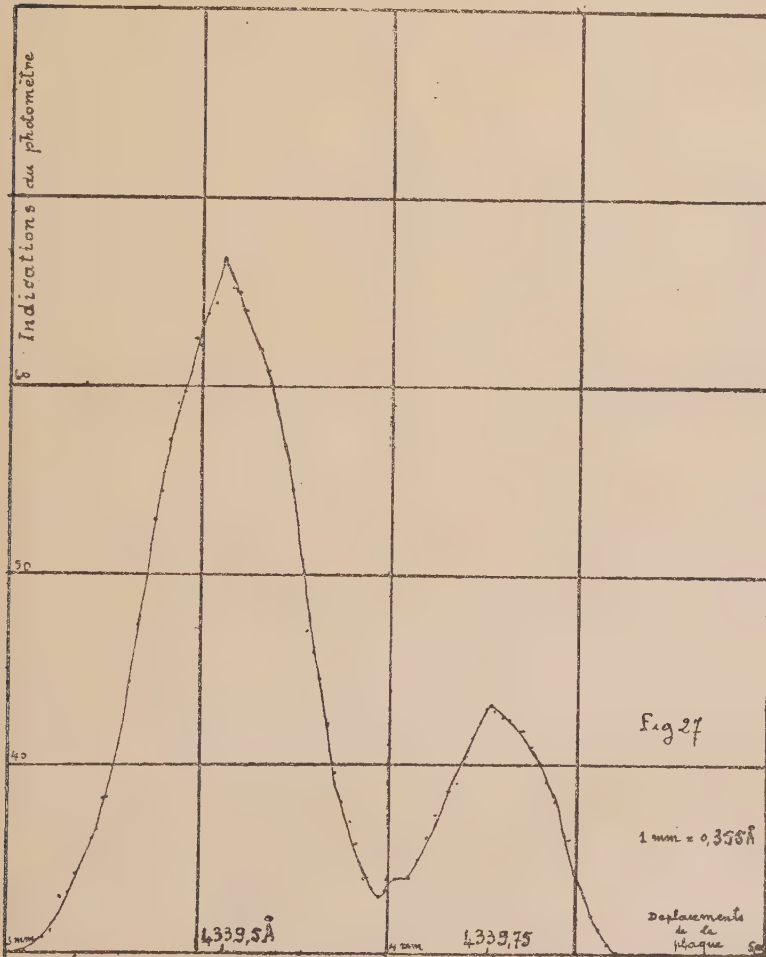
1° *Le prisme à bromomercurate* : Dans un mémoire paru à la *Revue d'optique* (1), en collaboration avec M. le Professeur Duclaux, nous avons montré les propriétés très intéressantes au point de vue de la dispersion du prisme à bromomercurate dont le schéma est donné à la figure 29. Cependant la finesse des raies obtenues n'était pas parfaite, vu la qualité insuffisante du collimateur.

J'ai repris l'étude de cet appareil en utilisant comme collimateur une fente placée au foyer d'un objectif astronomique de 2 m. 15 de foyer. Le système de projection placé après le prisme était une chambre photographique munie d'un téléobjectif de 2 m. de foyer.

J'ai photographié d'une part la raie verte 5086 du cadmium et d'autre part différentes régions du spectre du fer. Le cliché représenté à la figure 31 représente la raie verte agrandie 10 fois. Le cliché représenté sur la figure 32 représente la région du spectre du fer entre les raies 4325 et 4375 Å ; on y voit un petit doublet dont l'analyse au microphotomètre est donnée sur la figure 27. On voit que les

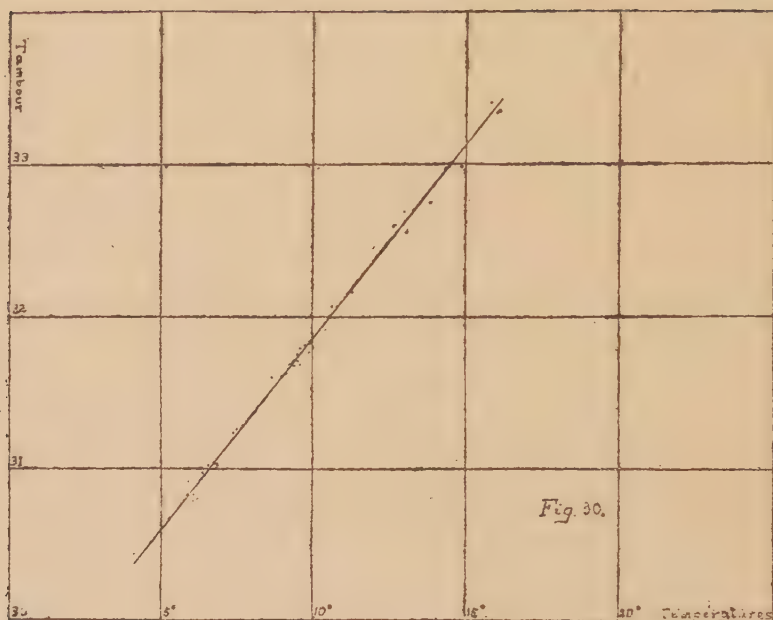
(1) Duclaux et Ahier, *Revue d'Optique*, t. 17 (1938).

pointés sont possibles au moins à $7/1.000^{\circ}$ d'Å près. On améliorerait encore ce résultat en faisant repasser le rayon par le prisme une deuxième fois par réflexion sur un miroir.



Le prisme serait alors au point de vue de sa dispersion équivalent à 12 prismes de flint.

2° *Les filtres de Christiansen et la polarimétrie* : Utilisant le dispositif décrit au chapitre V pour obtenir un faisceau



parallèle très bien défini, dispositif constitué par une fente placée au foyer d'un objectif astronomique de 2 m. 15 de foyer j'ai placé le filtre dans un thermostat dont on pouvait faire varier la température par centièmes de degrés. Eclairant la fente par une lampe à vapeur de sodium j'ai essayé

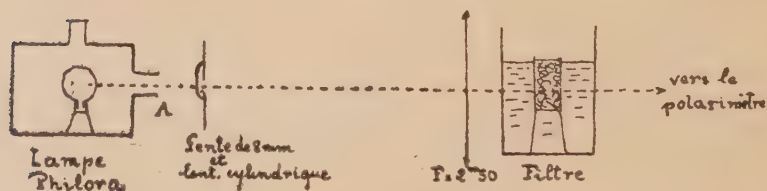


Fig. 28. — Les mesures sont possibles avec un angle de pénombre de 2° , mais elles sont pénibles. J'ai donc opéré avec un angle de 3° . On peut remplacer la fente par un trou, à la condition de l'éclairer avec un objectif de 80 mm. de foyer placé en A.

en changeant la température du thermostat de séparer successivement les deux raies du sodium. Le filtre contenait du flint d'indice 1,72 et de l'iodomercurate de potassium. Je ne suis pas arrivé lorsque l'une des raies était éteinte à

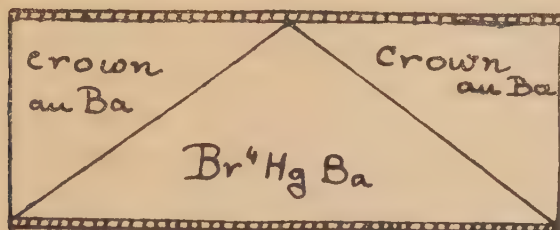


Fig. 29. — Ce prisme mixte à vision directe est formé de deux prismes de crown au baryum d'indice $n_D = 1,61$. Le liquide est une solution concentrée de $\text{Br}^4\text{Hg Ba}$ à laquelle il est facile de donner par addition d'eau, pour tous les rayons du spectre visible un indice égal à l'indice du crown. Les faces latérales supérieure et inférieure du prisme sont de simples lames de glace collées au baume.

avoir l'autre suffisamment intense pour que la séparation des raies D_1 et D_2 soit intéressante (Voir cliché fig. 33).

Par contre la séparation des raies 5769 et 5790 du mercure est excellente. Lorsque l'une des deux raies est visible l'autre est invisible dans le fond continu dont l'intensité est moins de 10 % de la raie transmise. L'autre raie a donc une intensité inférieure au moins au centième de la première (fig. 34). Le schéma de l'appareil est donné (fig. 28).

J'ai profité de cette séparation pour faire des mesures de dispersion rotatoire avec une lame de quartz traversée successivement par chaque raie. Voici les résultats obtenus :

	raie 5769	raie 5790
Rotations observées :	$\varphi_1 = 69^\circ 60$	$\varphi_2 = 69^\circ 09$
	Différence : $\Delta = 0^\circ 51 = \varphi_1 - \varphi_2$	
et	$\frac{\Delta}{\varphi_1} = 0,00734$	

Valeur de Dufay : $\frac{\Delta}{\varphi_1} = 0,00763$.

La concordance est assez satisfaisante.

Mesure des températures à distance.

Lorsqu'on veut mesurer la température d'un lieu difficilement accessible en lequel on ne peut aller souvent ou en lequel on ne peut aller soi-même, on utilise généralement un thermomètre enregistreur. Le désavantage de cet appareil est qu'il ne donne la température qu'avec un certain retard. Un filtre de Christiansen peut au contraire donner la mesure d'une température à distance de façon instantanée.

Au lieu L où l'on désire mesurer la température, il suffit d'installer un filtre de Christiansen derrière lequel on a placé une source lumineuse et une lentille, de façon que le filtre soit traversé par un faisceau parallèle. A une certaine distance qui ne dépend que de la puissance de la source lumineuse on installe un spectroscope qui analyse la lumière transmise par le filtre. La position spectrale de la bande de transmission variant avec la température, le spectroscope préalablement étalonné fournira un repérage de la température au lieu L.

Ne disposant pas dans mon laboratoire d'une distance suffisante, je me suis contenté de mesurer la température d'un lieu distant de 25 mètres de mon spectroscope. En ce lieu, j'avais placé un thermomètre et durant un mois, mesurant chaque matin et parfois aussi le soir la correspondance entre le tambour du spectrographe et la graduation du thermomètre, j'établis une courbe moyenne fixant la relation tambour-température. La figure 30 montre l'ensemble des résultats. L'écart moyen des points à une courbe arbitraire passant par quelques-uns de ces points moyens est de 0°,2. L'écart maximum est de 0°,5.

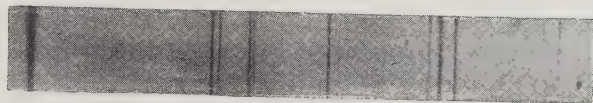
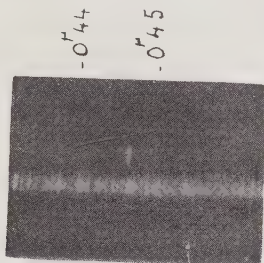


Fig 32



Fig 31



Spectre du Fer

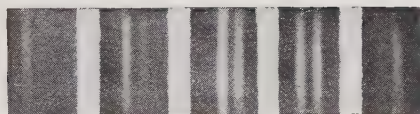


Fig 33

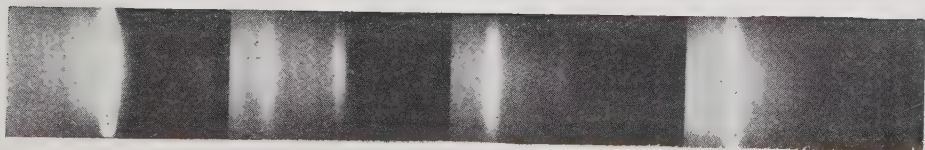


Fig 34

SPECTRE DU FER.

L'interposition d'un filtre de Christiansen sur le trajet d'un faisceau lumineux issu d'un arc au fer a ici pour effet d'arrêter toutes les radiations, sauf les raies 4459 et 4462 Å.

Au point de vue météorologique, de telles indications pourraient déjà rendre des services suffisants, l'appareil ayant été étalonné une fois pour toutes. Il est hors de doute que j'aurais pu faire mieux en diminuant les dimensions de mon appareil.

Celui-ci en effet comprenait une lampe Sully (genre phare d'auto) placée au foyer d'une lentille de 6 cm. de rayon et de 50 cm. de distance focale. Le filtre placé immédiatement après la lentille était constitué par un anneau (1) dont le diamètre intérieur était égal à celui de la lentille, et sur lequel étaient collées deux glaces d'épaisseur $1/2$ cm. L'intérieur de l'anneau était rempli de verre de glace ordinaire pilé en fragments de 0,7 mm. de dimensions moyenne et immergés dans une solution de bromoplombate de Li. L'épaisseur efficace du filtre était de 1 cm. Un tel appareil pouvait mesurer les températures entre 0 et 30° , grâce à un spectroscope, à vision directe, de Schmidt et Haenzch.

Mais l'inertie calorifique d'un appareil aussi volumineux est grande, et pour des variations de températures un peu rapides, le filtre est « en retard » sur le thermomètre. Il faut quelquefois compter $1/4$ d'heure à température constante pour que thermomètre et filtres soient d'accord. Avec un filtre deux fois plus petit, il eut suffi de quelques minutes tout au plus pour avoir l'accord au $1/10^{\text{e}}$ de degré près.

J'avais cru ces dimensions nécessaires pour obtenir une luminosité suffisante. En réalité, l'appareil ainsi constitué est plutôt trop lumineux et il n'y aurait eu aucun inconvénient à le réduire, même pour une distance bien plus grande.

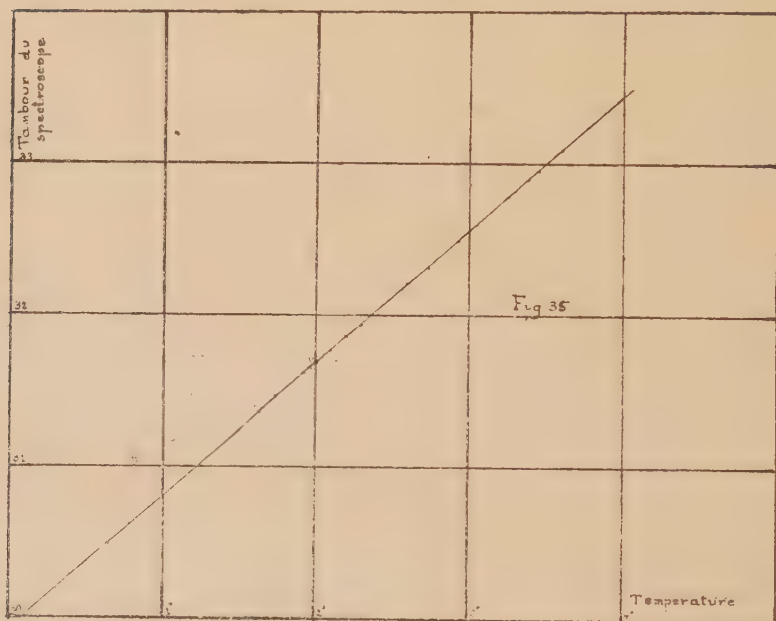
Mesure des températures au $1/1000$ de degré près.

Il peut être intéressant de mesurer simplement des températures à $1/1.000^{\text{e}}$ de degré près par un procédé d'optique.

(1) L'anneau était constitué par un alliage d'étain et d'antimoine à 15 % de Sb. Le liquide utilisé était le bromoplombate de lithium qui n'est pas attaqué par cet alliage.

Un filtre de Christiansen permet théoriquement de parvenir à ce résultat sans toutefois le dépasser beaucoup, ainsi qu'il résulte d'un rapide examen des formules établies aux chapitres précédents (en se souvenant que la limitation est donnée par le fait qu'un verre n'est homogène qu'à une unité ou deux près de la 5^e décimale).

J'ai tenté l'expérience en plongeant un filtre de Chris-



tiansen constitué par de la glace ordinaire immergée dans un mélange de CS_2 et de benzène (1). Un spectroscope de Schmidt et Haenzch permettant de fixer la position de la bande de transmission, le filtre était plongé dans un thermostat dont la température était repérée grâce à un thermomètre différentiel permettant d'apprécier le $1/1.000^{\text{e}}$ de degré. Il suffisait de 5 ou 10 minutes pour que le filtre laisse passer une bande fixe et bien déterminée. Les résultats

(1) La cuve était un cylindre de Dunover à faces soudées parallèles.

sont indiqués sur la figure 35 qui donne la correspondance entre les divisions du tambour et celles du thermomètre.

Une dizaine de points sur 40 ayant été choisis au hasard pour étalonner le filtre, j'ai déterminé par le calcul l'écart moyen des autres points à cette courbe et l'écart maximum. L'écart moyen atteignait $3/1.000^e$ de degré et l'écart maximum $6/1.000^e$. Toutefois, ne m'étant pas servi d'un cathétomètre mais d'une simple loupe pour apprécier le 1.000^e de degré sur un thermomètre divisé au $1/100^e$ j'ai fait plus d'erreurs dans la lecture du thermomètre que dans celles du tambour du spectroscope et l'examen de mes résultats me permet de penser que j'aurais pu attendre $1,5/1.000^e$ de degré pour l'écart moyen.

Le « Prisme » de Christiansen.

J'ai monté sur la plateforme d'un spectroscope un prisme creux à liquide contenant une mixture de verre pilé et de $\text{Br}^4\text{Hg Ba}$. Dans la lunette, au sein d'une lumière diffusée pas assez intense pour être gênante, on voit une image de la fente très fine et très nette dont la couleur est celle de la radiation transmise normalement par le mélange de Christiansen ainsi constitué. Il y a là un moyen remarquable de mesurer l'indice de réfraction d'un solide transparent pulvérulent à une unité près de la 5^e décimale.

Pour vérifier cette proposition, j'ai opéré de la façon suivante : j'ai utilisé un bloc de verre dont j'avais mesuré l'indice et la dispersion à l'aide d'un réfractomètre d'Abbe. Ce bloc a été broyé et la poudre obtenue a été introduite dans un prisme creux jusqu'à mi-hauteur. Puis j'ai versé dans le prisme du $\text{Br}^4\text{Hg Ba}$ de façon à immerger la poudre et à remplir le prisme complètement. J'ai placé le prisme creux ainsi constitué sur la plateforme d'un goniomètre dont la fente était éclairée simultanément par un spectre

du fer (partie supérieure de la fente) et par un spectre continu (partie inférieure de la fente).

Dans la lunette du goniomètre, j'apercevais une raie fine R représentant l'image de la fente à travers la mixture et au-dessus un spectre de fer donné par le liquide seul. Ayant pris le minimum de déviation pour la raie R, j'adoptais comme longueur d'onde pour cette raie, la longueur d'onde de la raie du fer dont l'image se faisait exactement au-dessus de R. En effet, pour cette raie, liquide et poudre ont même indice.

Diluant le liquide, j'ai pris la déviation minimum D_m^λ pour 6 longueurs d'ondes différentes.

J'ai pu dès lors construire une courbe de dispersion en calculant l'indice à la façon habituelle :

$$n_\lambda = \frac{\sin \frac{D_m^\lambda + A}{2}}{\sin \frac{A}{2}}$$

l'angle A étant celui du prisme creux ; celui-ci se comporte en effet pour chaque radiation λ transmise par la mixture et donnant lieu à l'image R comme un prisme rempli d'une substance homogène.

J'ai retrouvé avec 4 décimales exactes l'indice de mon verre. La dispersion obtenue $n_F - n_C$, coïncidait aussi avec 2 chiffres significatifs avec la dispersion du bloc mesurée au réfractomètre. Je ne disposais pas d'un goniomètre suffisant pour faire mieux. Théoriquement, l'indice d'un solide peut être déterminé par cette méthode à une ou deux unités près de la 5^e décimale.

Remarquons que si le liquide utilisé avait possédé le pouvoir rotatoire, on aurait eu théoriquement 2 raies R très rapprochées (1), polarisées circulairement en sens in-

(1) Le calcul montre que la distance des deux raies R est inférieure à 1 Å.

verse. J'ai tenté l'expérience avec de la nicotine en ayant soin de disperser une deuxième fois la lumière à la sortie du prisme creux à l'aide d'un prisme à bromomercurate équivalent à 6 prismes de flint lourd et examinant à l'aide d'une lunette grossissant 50 fois. Mais je n'ai pas réussi à obtenir une température assez homogène dans le prisme creux pour observer nettement le phénomène.

Les essais seraient à reprendre avec plus de soin et avec des appareils plus perfectionnés que ceux dont je disposais.

J'ai essayé d'autre part de voir si je pouvais déterminer par la méthode que j'ai exposée au début de ce paragraphe l'indice ordinaire d'un cristal uniaxe. La chose est possible, mais les seuls rayons qui traversent le prisme sont ceux qui sont voisins de l'arête du prisme ; on n'a donc que très peu de lumière pour faire les mesures. Avec le prisme dont je disposais, le chemin minimum à travers le prisme était de 1,5 cm. Aussi m'a-t-il été impossible de faire des mesures commodes. Mais un prisme creux dont l'épaisseur minima utile serait de quelques millimètres permettrait sans doute un meilleur résultat.

Autres applications.

On peut songer à mesurer à l'aide d'un filtre de Christiansen les variations de tout facteur capable d'influencer l'indice d'un liquide, pression, concentration, etc...

Un filtre de Christiansen permettrait de mesurer tout au plus une variation de pression de 7 à 8 cm. de Hg. C'est donc dans la mesure optique des très hautes pressions qu'un tel filtre pourrait avoir de l'intérêt. Mais je ne suis pas outillé pour faire de telles mesures.

Par contre, j'ai fait quelques expériences pour mettre en évidence à l'aide des filtres de Christiansen 2 phénomènes connus : l'effet de diffusion et l'effet Ludwig Soret.

Pour mettre en évidence l'effet de diffusion, par exemple j'ai rempli de verre pilé un tube de verre vertical de 50 cm. de longueur. Sur la moitié inférieure, le verre était immergé dans une solution concentrée de $\text{Br}^4 \text{Hg Ba}$. Sur la moitié supérieure, le verre plongeait dans une solution diluée. Les concentrations étaient établies de manière qu'en diffusant les solutions donnaient lieu à un mélange dont l'indice serait voisin de celui du verre pilé. Le tube était fermé à ses deux extrémités.

Dans les premiers jours, la diffusion se produisait assez bien ; plaçant le tube devant le filament d'une lampe on voyait un petit spectre s'étaler sur la longueur du tube où avait lieu le mélange.

Le spectre augmenta d'étendue, mais de plus en plus lentement, ainsi que le veulent les lois de la diffusion. Depuis un an et demi, le tube repose dans une pièce à température peu variable, mais le spectre visible ne s'étend encore que sur 15 cm. de la longueur du tube. Comme la longueur d'onde transmise en chaque point donne l'indice du liquide, si on connaît la dispersion du verre employé, elle fait par suite connaître la concentration du liquide. On a là un moyen pratique d'étudier le problème de la diffusion.

Une conclusion analogue est valable pour l'effet Ludwig Soret. Cet effet qui consiste en une concentration des solutions vers les régions froides est très gênant dans les appareils de grandes dimensions.

Comme la diffusion ne rétablit que très lentement l'équilibre des concentrations, le seul moyen de revenir à une distribution est alors de brasser la mixture à l'aide d'un agitateur.

Conclusions.

Dans les pages qui précèdent, j'ai essayé de montrer la variété des liquides très dispersifs dont le champ d'application est considérable, et d'étudier leurs propriétés optiques.

Certains de ces milieux tels que les eutectiques anti-pyrine-phénols, sortes de verres organiques, sont entièrement nouveaux.

Je me suis attaché particulièrement à utiliser quelques-uns de ces liquides à la confection de filtres de Christian-sen. J'ai été amené à étudier dans le détail, pratiquement, puis théoriquement, cette question des filtres de Christian-sen.

J'ai décrit les meilleures conditions de préparation et d'utilisation de ces filtres et j'en ai donné une gamme permettant de filtrer des radiations quelconques situées dans le domaine qui s'étend de l'infra rouge jusqu'à l'ultra-violet absorbable par l'air.

J'ai donné des formules soit théoriques soit semi empiriques qui permettront aux techniciens de déterminer *a priori* l'intérêt que pourrait présenter un liquide ou un solide comme éléments constitutifs d'un filtre de Christian-sen.

J'ai appliqué les liquides que j'ai décrits à la construction de prismes très dispersifs et très lumineux, à la mesure de l'indice et de la dispersion précises des solides pulvérisés,

à la mesure précise des températures à $1/1.000^e$ de degré près, à la polarimétrie, à la mesure des températures à distance et j'ai signalé l'intérêt qu'ils peuvent présenter dans d'autres domaines (hautes pressions, diffusions, filtres colorés).

BIBLIOGRAPHIE

1. CHRISTIANSEN. — *Ann. d. Physik*, t. 23, p. 298, 1884 et t. 24, p. 439, 1885.
2. LORD RAYLEIGH. — *Phil. Mag.*, t. 20, p. 358, 1885.
3. WEIGERT et H. STAUDE. — *Zeits. f. Physik Chemie*, 130, 607, 1927.
4. F. WEIGERT, H. STAUDE et ELVEGARD. — *Ibid.*, B₂, 149, 1929.
5. WEIGERT et J. SHIDEL. — *Ibid.*, B₂, 329, 1930.
6. H. KOHN et K. VON FRAGSTEIN. — *Phys. Zeits.*, t. 33, p. 929, 1932.
7. D. Mc ALLISTER. — *Smithsonian Misc. Collections*, vol. 93, n° 7, 1935.
8. C. G. ABBOTT. — *J. Opt. Soc. Am.*, t. 25, p. 42, 1935.
9. DENMARK et W. M. CADY. — *J. Opt. Soc. Am.*, t. 25, p. 330, 1935.
10. A. H. PFUND. — *J. Opt. Soc. Am.*, t. 23, p. 375, 1933.
11. A. H. PFUND et S. SILVERMAN. — *Phys. Rev.*, t. 39, p. 64, 1932.
12. S. TOLKSDORF. — *Ber. diss.*, 1928.
13. O. REINKOBER. — *Zeit. f. Phys.*, t. 3, p. 1, 1920.
14. R. B. BARNES, R. B. BRATTAIN et R. S. FIRESTONE. — *Phys. Rev.*, t. 47, p. 792, 1935.
15. A. H. PFUND. — *Phys. Rev.*, t. 36, p. 71, 1930.
16. R. B. BARNES. — *Rev. Sci. Instr.*, t. 5, p. 237, 1934.
17. A. H. PFUND. — *J. Opt. Soc. Am.*, t. 25, p. 351, 1935.
18. R. B. BARNES. — *Zeits. f. Phys.*, t. 75, p. 273, 1932.
19. R. B. BARNES et L. G. BONNER. — *Physical Review Am. Soc.*, vol. 49, p. 732, 1936.
20. AHIER. — *Comptes Rendus*, t. 202, p. 1775, 1936.
21. AHIER. — *Comptes Rendus*, t. 205, p. 37, 1937.
22. AHIER. — *Comptes Rendus*, t. 206, p. 203, 1938.
23. DUCLAUX et AHIER. — *Revue d'Optique*, t. 17, 1938.
24. DUCLAUX et JEANTET. — *Revue d'Optique*, t. 14, p. 345, 1935.

(Ce dernier mémoire contient des tableaux donnant l'indice, la dispersion et la transparence d'un grand nombre de solutions aqueuses saturées.)

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

Les antidétonants.

Vu et approuvé :

Paris, le 25 janvier 1940.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

G. ROUSSY.

71. — Imprimerie Jouve et C^{ie}, 15, rue Racine, Paris. — 2-40
